

مبادئ وأسس مكافحة الآفات

أ.د. ممدوح أنور مرزوق

رئيس قسم مكافحة الآفات وحماية البيئة

كلية الزراعة - جامعة الإسكندرية

فرع دمنهور

د. هدى متولى نصر

مدرس مكافحة الآفات وحماية البيئة

كلية الزراعة - جامعة الإسكندرية

فرع دمنهور

مبادئ وأسس مكافحة الآفات

الأستـــاذ الدكتـــور

ممـدوح أنــور مــرزوق

رئيس قسم مكافحة الآفات وحماية البيئة
كلية الزراعة ـ جامعة الإسكندرية
فرع دمنهور

الدكتـــورة

هـــدى متــولى نصــر

مدرس مكافحة الآفات وحماية البيئة
كلية الزراعة ـ جامعة الإسكندرية
فرع دمنهور

العنـــــــوان	مبادئ وأسس مكافحة الآفات
اسـم المؤلـف	أ.د./ ممدوح أنور مرزوق & د/ هدى متولى نصر
رقـم الإيـداع	٢٠٠٨/٥١٩٩
الترقيم الدولى	I.S.B.N. 977-393-123-4
الناشـــــر	مكتبة بستان المعرفة

كفر الدوار – الحدائق – ٦٧ ش الحدائق بجوار نقابة التطبيقيين
ت: ٠٤٥/٢٢٢٤٢٢٨ & ٠٤٥/٢٢١١٤٩٥ & الإسكندرية ٠١٢١١٥١٢٣٧
E-Mail: bostan_elma3rafa@yahoo.com

الطبعة الأولى

٢٠٠٨

محتــويات الكتاب

فهـرس الجداول

فهـرس الأشكـال

المقدمة

بسم الله الرحمن الرحيم

﴿ وَمَا أُوتِيتُم مِّن الْعِلْمِ إِلاَّ قَلِيلاً ﴾

صدق الله العظيم

(سورة الإسراء ـ الآية ٨٥)

مقدمة

إذا كانت الزراعة هى عصب الحياة منذ بدأ الخليقة وإلى الآن فإن المبيدات هى عصب العملية الزراعية، هذا ما تؤكده العديد من الإحصائيات التى تؤكد أن الآفات الزراعية تشكل خطراً محدقاً على الثروة الزراعية إذ قدر حجم الفاقد من المحاصيل الزراعية والراجع إلى الإصابة بالآفات المختلفة بحوالى من ٤٠–٤٥٪ من الإنتاج العالمى. ولقد وجد أن حوالى ١٥٪ من هذا الفاقد يرجع إلى الآفات الحشرية والحيوانية، ٢٠٪ يرجع إلى الأمراض النباتية التى تسببها الآفات الفطرية والفيروسية والبكتيرية، وحوالى ١٠٪ يرجع إلى الحشائش. يضاف إلى ذلك الآفات التى تهاجم الإنسان والحيوانات المزرعية مؤثرة على صحته وثروته الحيوانية.

ونظراً لأهمية موضوع المبيدات ومكافحة الآفات ومدى ارتباطه الوثيق باستمرار بقاء البشرية على سطح الكرة الأرضية، يأتى ذلك متزامنا مع الزيادة المطردة فى أعداد الآفات كل عام ومع زيادة ظاهرة المقاومة للمبيدات فى العديد من الآفات والتى تتزايد زيادة كبيرة كل عام والتى باتت تؤرق الكثير من الباحثين والعاملين فى المجال الزراعى. لذلك كله يأتى هذا الكتاب محاولة

جادة لإلقاء الضوء على أهم وسائل وطرق مكافحة الآفات بما تشمله من طرق طبيعية وتطبيقية وحيوية وتشريعية إضافة إلى المكافحة الكيماوية والتى تشمل التعرف على مجاميع المبيدات المختلفة وتركيبها الكيماوى وخصائصها وسميتها والآفات التى تستخدم لمكافحتها سواء كانت آفات حشرية، أكاروسية، حشائش، فطريات، نيماتودا، قوارض، قواقع. كما اشتمل الكتاب جزءا خاصا بصور تجهيزات المبيدات المختلفة وكذلك جزء خاص بميكانيكيات الفعل السام للمبيدات الحشرية وآخر عن ظاهرة مقاومة الحشرات لفعل المبيدات وأخيرا عرضاً شاملاً لأهم الطرق البديلة (بدائل المبيدات) والتى تستخدم فى مكافحة الآفات ضمن منظومة المكافحة المتكاملة.

ونود فى النهاية أن نتقدم بخالص الشكر والأمتنان لكل من ساهم فى خروج هذا الكتاب حيز النشر من الأساتذة السابقون والحاليون سواء بمراجعهم العلمية القيمة أو بالنصائح العلمية الجادة التى ساهمت فى ظهوره بهذا الشكل والذى نرجو من الله عز وجل أن يكون قد وفقنا فيما تصدينا لأدائه خدمة لقارئنا ولبلادنا وأن يتم غيرنا ما قد نكون قصرنا عن إبرازه وبيانه.

والله ولى التوفيق

المؤلفان

الباب الأول

طرق ووسائل مكافحة الآفات

الباب الأول
طرق ووسائل مكافحة الآفات

أولا: مقدمة

تؤثر الآفات تأثيرا مباشرا على الإنتاج الزراعى بإصابة المحاصيل والمنتجات الزراعية والغذائية بالآفات المختلفة فى الحقول والمخازن سواء كانت آفات حشرية أو أكاروسية أو نيماتودية أو فطرية أو بكتيرية أو فيروسية أو حشائشية أو من القوارض أو الطيور أو القوقع. وتقدر خسائر الإنتاج الزراعى من فاقد المحاصيل الزراعية بحوالى ٤٠٪ نتيجة الإصابة بالآفات المختلفة. وتشير الإحصائيات أن ١٥٪ من هذا الفاقد راجع إلى الآفات الحشرية والحيوانية، ١٠٪ راجع إلى الحشائش وحوالى ٢٠٪ راجع إلى الأمراض النباتية التى تسببها الفطريات والفيروسات والبكتريا. وهكذا يتضح الخطر الكبير الذى تمثله الآفات المختلفة على الاقتصاد العالمى والقومى الأمر الذى يجعل تعقب هذه الآفات بالدراسة المستفيضة ومحاولة السيطرة على أعدادها ومكافحتها إذا أقتضى الأمر ضرورة اقتصادية واجتماعية واجبة الأداء على المستوى العالمى والمستوى القومى – خاصة وأن عدد السكان يتزايد بصورة مستمرة.

ثانيا: الوسائل المختلفة لمكافحة الآفات

يجب أن يعرف كل مشتغل بمكافحة الآفات أن عملية المكافحة ما هى إلا مسألة نسبية، وأن كل إجراءات المكافحة معرضة للفشل، ولكن كقاعدة عامة، تهدف كل طرق المكافحة إلى تقليل مقدار الضرر على قدر الإمكان، ويتوقف ذلك إلى حد كبير على الدقة فى تنفيذ هذه الخطة، ويمكن تقسيم طرق مكافحة الآفات كالآتى:

(١) مكافحة طبيعية Natural Control

وهى التى تهلك أو تقلل من شأن الآفات دون تدخل الإنسان. وهذه العوامل هى العوامل الجوية وعوامل التربة والعوامل الغذائية والحيوية والفسيولوجية وعوامل طوبوغرافية (تخطيط البلدان) مثل الحرارة والرطوبة أو نوع النباتات والمفترسات والطفيليات وأمراض الحشرات الفطرية والبكتيرية والفيروسية وغيرها، كما أن وجود الجبال والبحيرات والمحيطات له أثر طبيعى فى الحد من انتقال وانتشار الآفات.

(٢) مكافحة تطبيقية Applied Control

يلجأ الإنسان إذا لم تكف العوامل الطبيعية فى مكافحة الآفات إلى استعمال وسائل تطبيقية للوقاية أو لعلاج الإصابة بالآفات، ويتأثر كل من الوقاية والعلاج إلى حد كبير باشتراك الإنسان فى هذه العمليات نتيجة لتوجيهاته السليمة. وتشمل المكافحة التطبيقية ما يأتى:

أ- الوسائل الزراعية Cultural Control

هى طرق مكافحة غير مباشرة تستعمل فيها الآلات الزراعية، وهى غالبا طرق تجرى لغرض الوقاية من ضرر الآفات وتتسبب فى هلاك معظم الحشرات وغيرها من الآفات. فالعناية بخدمة الأرض وتجهيزها للزراعة من أهم عوامل الوقاية الزراعية إذ تؤدى إلى قتل الحشرات بتعريض العذارى واليرقات الموجودة فى التربة للعوامل الطبيعية كالحرارة والرطوبة المميتة والطيور والأعداء الحيوية. كما أن الإنتاج المبكر للمحاصيل يعتبر كطريقة من طرق تقليل الإصابة ببعض الحشرات، أو تلافى حدوث الإصابة نهائيا فى بعض الحالات، فيؤدى التبكير

بزراعة محصول القطن إلى نموه نموا كافيا فى أوائل الموسم بدرجة يقوى معها على النجاة من الإصابة بالتربس وإلى تبكير نضجه ووقايته من شدة الإصابة بديدان اللوز، ويتسبب التأخير فى زراعة الذرة إلى إصابة المحصول بدودة القصب الصغيرة ودودة كيزان الذرة.

وتعتبر العمليات الزراعية من الطرق الوقائية غير المباشرة المهمة فى مكافحة الحشرات، وهى عمليات اقتصادية إلا أنها لا تثير اهتمام الزراع كثيرا لأنها لا تمنع تكاثرا مفاجئا يحتاج معه الزراع لاستخدام طرق مباشرة أخرى سواء أكانت ميكانيكية أو كيماوية. ويعتقد الزراع أن العلاج الكيماوى هو الأنسب من الناحية الاقتصادية، غير أن الوضع الصحيح هو أن مكافحة الحشرات بالطرق المباشرة قد يكون أثرها على العموم أقل من أثر الطرق غير المباشرة، فقد تستعمل تلك الطرق فى وقت لا يكون أنسب الأوقات للنجاح التام. وإذا ما انتشرت الآفة بصورة وبائية تحتاج فيها إلى عملية إبادة Eradication، فإن تنفيذ ذلك يكون من شأن الحكومات بقوة التشريع وبوساطة موظفين معينين لهذا الغرض والقصد من هذا هو إبادة آفة ما، أو منع أى نوع من الأنواع من الاستقرار فى منطقة لم يكن فيها من قبل.

وتشمل العمليات الزراعية (طرق المكافحة غير المباشرة) ما يأتى:

I- الدورة الزراعية:

إن استخدام دورة زراعية ملائمة يشبه إلى حد ما طريقة الزراعة المبكرة للحصول على محصول مبكر قبل أن تتكاثر الحشرات تكاثراً ضاراً بالمحصول.

فاستخدام دورة زراعية مناسبة يحد من تكاثر الحشرات على عائلها المفضل، ولكى تكون هذه الطريقة مجدية، يجب تغيير المحصول فى وقت يعجز فيه طور الحشرة عن الانتقال من حقل إلى أخر، وتتم الفائدة فيما لو كانت الحشرة من ذات العائل الواحد، أما إذا كانت متعددة العوائل فمن الواجب اختيار محصول جديد لا تستسيغه الحشرة كثيرا. ويلاحظ أن الحشرات التى تكافح بالدورة الزراعية لها أضرار محلية محدودة. ومن الأمثلة على ذلك: دودة ساق الباذنجان التى توجد فى نهاية الموسم داخل سوق الباذنجان على حالة يرقات وعذارى، وعوائلها محدودة إذ تصيب الباذنجان والفلفل والبطاطس، وعلى ذلك يجب عدم تعقير مثل هذه النباتات واتباع دورة زراعية مناسبة.

II- النظافة العامة

نظافة الحقل والمخزن من بقايا المحصولات والأعشاب والمواد العضوية، حيث توجد بعض الحشرات فى أطوارها المختلفة تساعد على التخلص من مصادر الإصابة بالحشرة، كما فى حالة ديدان الذرة والقصب وحشرات الحبوب المخزونة. فحرق بقايا نباتات الذرة والقصب قبل إبريل من كل عام يساعد على عدم خروج الحشرات الكاملة. وإزالة الحشائش من جسور الطرق والمساقى والأراضى المجاورة غير المزروعة مهم جدا لأن بعض الحشرات وخصوصا القارضة منها، تتغذى على الحشائش، كذلك تكون الحشائش بيئة مناسبة لوضع البيض كما فى حالة الدودة القارضة، ومخبأ وملجأ صالحا لبعض الحشرات شتاء أو صيفا كأنواع النطاط والبق والعنكبوت الأحمر. ويجب جمع

الثمار المصابة المتساقطة تحت الأشجار وحرقها أو دفنها إلى عمق كاف كما فى حالة ذبابة ثمار البحر الأبيض المتوسط وذبابة ثمار الزيتون وإزالة القمامة وبراز الإنسان والحيوان مهم جدا لمكافحة أنواع الذباب وغيره مما يعيش فى هذه الأماكن. والنظافة العامة فى المطابخ والمنازل له أهميته فى مكافحة الصراصير وبق الفراش والنمل والبراغيث. ونظافة المخازن والشونات والمطاحن يساعد على إعدام كثير من حشرات المخازن.

III- التسميد:

بينت الأبحاث الحديثة أن قلة بعض العناصر الغذائية اللازمة للنبات تؤدى إلى زيادة تأثيره بإصابة الحشرات. ويؤدى اختلاف التربة أيضا إلى اختلاف قابلية النبات للإصابة. والملاحظ أن الأشجار الضعيفة أشد تعرضا لفتك الحشرات. وإضافة الأسمدة يساعد على زيادة النمو وكثرة العصارة النباتية فتكون الأشجار أكثر مقاومة وأقل تعرضا للإصابة بالحشرات كالحفارات التى تثقب فى السوق، وخلافا لهذه الحالة، من ناحية أخرى، يعتبر عاملا مساعد لبعض الحشرات كديدان ورق القطن وديدان اللوز، حيث تشتد الإصابة بالأولى للنبات الغضة المسمدة بالأسمدة النيتروجينية، وتشتد الإصابة بالثانية للوز المتأخر الذى تساعد الأسمدة النيتروجينية على تكوينه. وسبب قابلية النباتات المسمدة بالأسمدة النيتروجينية للإصابة بالآفات، يرجع إلى رقة جدر خلايا النباتات وإلى التغيير الذى يحدث فى تركيب أنسجة النباتات أو العصارة النباتية. وقد تكون الأسمدة النيتروجينية عاملا مساعدا للنباتات على النجاة إذا كانت بكميات بسيطة، أما إذا كانت كثيرة فقد تشتد إصابته. كذلك أوضحت

الأبحاث أن هناك علاقة بين حموضة العصارة النباتية وقوة مقاومة النبات للإصابة بالآفات، فالأسمدة الفوسفاتية وخصوصا فوق الفوسفات تؤدى دائما إلى زيادة الحموضة فى العصارة النباتية، وهى عامل مضاد للحشرات.

والمعروف فى مصر أن التسميد الآزوتى عاملا مشجعا لإصابة القطن بدودة ورق القطن وديدان اللوز، وذلك لأن الحقول المسمدة تكون نباتاتها غضة ونموها الخضرى غزير، ويتبع ذلك تأخر تكوين اللوز مما يجعله عرضة لشدة الإصابة بديدان اللوز التى تزداد أعدادها كثيرا فى نهاية الموسم. ولذلك فإن المزارع المصرى إعتاد على تقليل تسميد زراعات القطن بالأسمدة الآزوتية، ولكن نظرا لنجاح استعمال الكيماويات فى مكافحة آفات القطن فى الوقت الحاضر فقط أصبح من الواجب العمل على إعطاء نباتات القطن كل الفرص المواتية لنموها نموا كافيا بالتسميد والرى مع إتباع برنامج مكافحة كيماوية يكفل منع الضرر بهذه الآفات.

وهناك بعض الحالات التى يفيد فيها التسميد فى تقليل الإصابة كما هو الحال مثلا فى تقوية أشجار الفاكهة بالتسميد الجيد لكى يساعد ذلك على زيادة النمو وكثرة العصارة النباتية، وبذا تكون أكثر مقاومة لفعل الحشرات التى تثقب فى السوق.

IV- تنظيم الرى والصرف

يمكن معالجة الآفات التى تصيب النباتات عن طريق تنظيم الرى والصرف، فغمر حقول الأرز بالمياه عند الزراعة يقضى على كثير من ثاقبات الذرة والقصب الموجودة فى بقايا النباتات فى التربة وكذلك الديدان السلكية. والصرف فى حقول

الأرز يؤدى إلى موت يرقات وعذارى البعوض الموجودة فى حقول الأرز، إلا أنه لا يمكن عمليا تطبيق ذلك لعدم اهتمام الزراع بل وإلى عدم اتباع هذه الطريقة.

V- الخف والتقليم

إزالة النباتات المصابة من الحقل أولا فأول كما فى حالة إصابة الذرة والقصب وأمثالها، وتقليم أشجار الفاكهة، مفيد للتخلص من بعض الآفات إذ يمكن إزالة الأفرع الصغيرة المصابة، أما إذا كانت إصابة الشجر شديدة وعامة، فقد يحسن تقضيبها بإزالة معظم أفرعها الكبيرة حتى ينتج نمو جديد سليم قوى ويجب إزالة جميع الأشجار الميتة وحرقها، وكذلك حرق جميع مخلفات التقليم وطلى الجروح بمادة مطهرة واقية. ومن الأمثلة على ذلك: تكمن ثاقبات الذرة ويرقة دبور الحنطة المنشارى فى القمح فى الجزء السفلى من النباتات وعند حصاد المحصول تبقى اليرقة كامنة فى بقايا المحصول حيث تسبب إصابة المحاصيل الجديدة وينصح بجمع بقايا النباتات وحرقها.

VI- استعمال بعض النباتات كمصايد

تفضل بعض الحشرات نباتات على أخرى، ومن هذا يمكن زرع النباتات المفضلة بصفة مؤقتة بين المحصول الرئيسى لتجذب إليها الحشرة، ومتى أصيبت النباتات أعدمت بما عليها من حشرات قبل أن تنتقل إلى المحصول الرئيسى. كذلك لوحظ أنه فى بعض الحالات يمكن الاستفادة من زراعة محصولين بجوار بعضهما أو محملين أحدهما على الآخر لتجنيب أحدهما ضرر آفة ما، ويكون ذلك ممكنا إذا كانت الآفة المراد مكافحتها تصيب كلا

المحصولين مع تفضيل أحدهما على الآخر ولو لفترة معينة على الأقل. فالعائل المفضل يكون بمثابة مصيدة تجذب إليه الآفة وتشتد إصابته، بينما العائل الآخر تكون الإصابة فيه قليلة نسبيا، ومتى أصيب العائل المفضل أعدم مما عليه من حشرات قبل أن تنتقل إلى المحصول الرئيسي: فمثلا يمكن زراعة الذرة بين القصب حتى تتربى ديدان القصب فيها فلا تصيب القصب، ولكن هذه الطريقة لا يمكن الاعتماد عليها، فربما كان ضررها أكثر من نفعها لاحتمال الإهمال فى مباشرة الإعدام. وبذا ينعكس الغرض الذى من أجله زرعت تلك النباتات.

VII- النباتات المنيعة والمقاومة للإصابات

يقصد بالمناعة هنا قلة قابلية النبات للإصابة، وقد لوحظ أن النباتات البرية تنجو من شدة الإصابة بالآفات بينما تشتد إصابة النباتات المزروعة من نفس النوع، ويظهر أن السبب فى ذلك أن النباتات البرية اكتسبت بمرور الأجيال درجة من المقاومة والتحمل بينما المزروع منها لم يعد يستطيع ذلك لكثرة ما يتعرض له من إصابات، ويعزى السبب فى هذه النتيجة إلى أن الطرق المتبعة فى الزراعة هى التى تساعد على الإصابة.

وقد ثبت أن هناك نباتات منيعة ضد آفات معينة، ولذلك ظهر الرأى القائل بضرورة انتخاب النباتات المنيعة والإكثار منها بالطرق المتبعة فى تربية النباتات وقد استعملت هذه الطريقة بنجاح تام للتخلص من كثير من الأمراض النباتية، أما فى الإصابة بالحشرات، فقد نجح المربون فى حالات قليلة. وأحسن مثال لذلك أنه لما أصيبت مزارع العنب فى فرنسا بحشرة الفللوكسرا التى وصلت

إليها من أمريكا. وانتشرت انتشارا مروعا هدد تلك المزارع بالزوال، لاحظ رايلى Riley العالم الحشرى الأمريكى أن أصول بعض العنب الأمريكى منيعة ضد الإصابة بهذه الحشرة ونصح الحكومة الفرنسية باستعمالها فأخذت بالنصيحة، فاستعادت البلاد الفرنسية قدرتها على الإنتاج ووقت صناعة النبيذ شر البوار.

وتختلف أسباب مقاومة النبات للإصابة بالحشرات، فهى غالبا ميكانيكية تتوقف على صلابة أجزاء النبات كسماكة البشرة، أو على وجود شعر أو أشواك خاصة أو غير ذلك، وقد يفرز النبات كثيرا من العصارة التى تجف وتتصمغ حول بيض الحشرة أو اليرقات الصغيرة فتقتلها كما يحدث عند الإصابة بالحفارات وقد يكون السبب حموضة أو قلوية العصارة النباتية، ومقدار السيليكا فى الأنسجة، ووجود أو عدم وجود بعض الجلوكوسيدات، وموعد نضج المحصول.

ويمكن تلخيص الأسباب التى يعزى إليها مناعة النباتات ضد الإصابة بالحشرات فيما يلى:

١- **أسباب طبيعية:** تحول طبيعة تركيب النبات دون إصابته بالآفة مثل صلابة البشرة والقشرة أو أن تكون البشرة مغطاة بالشعيرات أو توجد طبقة من النسيج الأسكلارنشيمى فتحول دون دخول أجزاء فم الحشرة الثاقبة الماصة.

٢- **أسباب كيماوية:** تتعلق هذه الأسباب بمدى صلاحية السائل فى تزويد الآفة بالغذاء اللازم لها ويمكن إدراك ذلك بمعرفة تأثير العائل على الحشرة من حيث حياتها ومدى تكاثرها ونموها. وأثبتت التجارب أن من العوامل

التى تجذب يرقات أبى دقيق الكرنب إلى عوائلها احتوائها على زيت الخردل وأن نباتات العائلة الصليبية التى لا تحتوى على هذه المادة لا تصاب باليرقات ووجد أن التفاح (نورثرن سباى) المقاوم للمن الصوفى درجة pH فى عصارته ٤,٤ فى حين أن pH فى الأصناف القابلة للإصابة بهذه الآفات هو ٤,٥–٥.

٣- **أسباب فسيولوجية:** وجدت علاقة واضحة بين الضغط الأسموزى لعصارة النباتات فى بعض الأشجار ودرجة إصابتها بحفارات الساق. فكلما كان الضغط الأسموزى عاليا كلما تدفقت العصارة بشدة وأثرت فى اليرقات وتختلف كذلك درجة تكاثر المن على عوائله، ويعزى ذلك إلى اختلاف القيمة الغذائية لعصارة النباتات.

(٣) المكافحة الميكانيكية الطبيعية Mechanical and Physical Control

الإبادة اليدوية للحشرات شائعة الاستعمال فى مكافحة الحشرات المنزلية كالصراصير، إذ أن مواصلة جمع أكياس البيض وإعدامها وكذلك قتل الحشرات الكاملة والحوريات من الوسائل التى تفيد فى تقليل أعداد هذه الآفة ولمكافحة بعض الحفارات التى تصيب الاشجار مثل حفار ساق التفاح، ينصح أحيانا بإعدام يرقات هذه الحفارات داخل أنفاقها بإدخال سلك فيها، وتتلخص الطرق المستعملة فى المكافحة الميكانيكية والطبيعية فيما يلى:

أ- **الجمع باليد:** وهى طريقة اتبعها الإنسان من العصور القديمة، وذلك بقتل الحشرات بيده، وتتبع الآن فى جمع الحشرات باليد خصوصا إذا وجدت

بعدد قليل، وهى طريقة هامة فى مكافحة دودة ورق القطن حيث يقوم العمال بجمع كتل بيض هذه الآفة (اللطع). كما يلجأ الزراع إلى جمع الحشرة الحمراء وخنفساء القثاء فى الصباح المبكر أثناء خمول الحشرة ووجدوها بأعداد قليلة على نباتات العائلة القرعية.

ب- **منع مرور الحشرة بإقامة الحواجز:** تستعمل أنواع مختلفة من الحواجز لمنع مرور الحشرات وانتقالها من مكان إلى آخر، وتكون هذه الطريقة أكثر فائدة فى حالة الحشرات التى تهاجر مشيا كيرقات رتبة حرشفية الأجنحة خصوصا إذا كانت هذه الهجرة تحدث بأعداد كبيرة وفى وقت قصير. فيرقات دودة ورق القطن مثلا يمكن منع هجرتها من حقل مصاب إلى آخر سليم بإحاطة الحقل السليم بمجرى من الماء المغطى بزيت السولار أو الدرزل مع وضع جير حى على ضفة القناة المجاورة للحقل السليم حتى إذا ما تمكنت بعض اليرقات من عبور مجرى الماء ولم يؤثر عليها زيت السولار أو الديزل تموت بملامستها للجير الحى. ولمنع الذباب والناموس من دخول المنازل، أصبح من المعتاد تجهيز الأبواب والنوافذ فى المناطق التى تكثر فيها هذه الحشرات بسلك شبكى ضيق، كذلك تستعمل مواد لزجة (Tanglefoot) حول الأشجال لمنع بعض الحشرات من تسلقها. ولمنع النمل من الوصول إلى مواد الطعام فى المنازل توضع أرجل الداليب أو المناضد الموضوع فيها هذه المواد فى أوان مملوءة بالماء وزيت البترول أو تحاط هذه الأرجل بمسحوق مبيد حشرى فعال ضد هذه الآفة. ومن الأمثلة الأخرى الشائعة لاستعمال وضع الثمار فى أكياس كما فى دودة الرمان.

جـ- **صيد الحشرات بمادة متخمرة أو مصائد ضوئية:** كثيرا ما تستعمل أنواع مختلفة من المصائد تنجذب الحشرات إليها تحت تأثير عوامل طبيعية، كالمصائد الضوئية، أو عوامل كيماوية كأن يوضع فيها طعوم خاصة تنجذب الحشرات إليها، كوضع العسل الأسود أو كربونات الأمونيوم أو كحول الإيثايل وغيرها. ولم تنجح هذه الطريقة فى مكافحة الآفات حيث لوحظ أن معظم الحشرات التى تنجذب تكون من الذكور أو من الإناث بعد أن تكون قد وضعت بيضها كله أو بعضه.

وقد وجد أن يرقات أبى دقيق الكرنب تنجذب إلى زيت الخردل، ووجد أن سوسة لوز القطن تنجذب إلى أحد الزيوت الطيارة أو الأمونيا.

وتنجذب الذبابة المنزلية لكثير من المركبات منها كحول الإيثايل بنسبة ٣-٨٪ مع إضافة قليل من السكر إليه. وتنجذب البعوضة المنزلية إلى الماء إذا أضيف إليه كبريتيد الكربون أو محلول خميرة قديم أو الميثان أو بول متحلل نوعا، وينجذب ذباب الفاكهة إلى الأمونيا والنخالة المتخمرة.

د- **الحرق المباشر واستغلال الحرارة والقضاء على العائل:** الحرق مباشرة حيث توجد الحشرة، وإعدام الأجزاء الشديدة الإصابة من شجرة ما، أو إزالة الشجرة كلها، وإتلاف جزء من المحصول للحد من انتشار الحشرة لمساحات أكثر اتساعا، والتسخين والتبريد إلى درجة تموت عندها الحشرة كما فى حالة حماية المواد المحفوظة، أو الحبوب المخزونة، أو مكافحة دودة اللوز القرنفلية فى المحالج بالهواء الساخن، أو مكافحة ذبابة الفاكهة فى الثمار المصابة.

وجمع بقايا المحاصيل وحرقها مثل بقايا الذرة بعد قطع المحصول للقضاء على ثاقبات الذرة وجمع لوز القطن المتساقط والموجود على الأحطاب وحرقه لمكافحة دودة اللوز القرنفلية وجمع ثمار الفواكه المتساقطة وحرقها لمكافحة ذبابة فاكهة البحر المتوسط وتقليم الأفرع الشديدة الإصابة بالحشرة وحرقها، وتستعمل قاذفات اللهب فى حرق حوريات أسراب الجراد والحشرات الكاملة عند استقرارها على الأعشاب.

وقد وجد أن الحشرات تخمد حركتها عند درجة حرارة من ٤٠-٦٠° فهرنهيت ولا تموت إلا إذا عرضت إليها مدة طويلة وتتحمل الحشرات درجة حرارة من ٢٠° إلى ٣٠° فهرنهيت. وعلى العموم لا يحصل للحشرات ضرر إذا لم تقل الدرجة عن ٤٠° فهرنهيت. ويلاحظ أن التغير السريع من الساخن إلى البارد وبالعكس أشد تأثيرا فى الحشرة من الدرجات المنخفضة. وقد أثبت البحث أن الحشرات لا تعيش إذا عرضت لدرجة حرارة من ١٤٠° إلى ١٥٠° فهرنهيت. وتموت حشرات المخازن إذا عرضت مدة ثلاثة ساعات إلى درجة ١٢٥°-١٣٠° فهرنهيت، كالمتبع فى مخازن الغلال الكبيرة التى تجهز بالأنابيب اللازمة للتسخين إلى درجات الحرارة المطلوبة. ومن الأمثلة العملية قتل ديدان اللوز القرنفلية فى البذور عند حلج القطن، وذلك بتسخين البذور لدرجة تتراوح بين ٥٥°-٥٨° مئوية لمدة خمس دقائق. ووجد أنه يمكن إعدام بيض يرقات ذباب الفاكهة فى الثمار المصابة إذا عرضت لدرجة من ٢٩°-٣١° فهرنهيت لمدة ٨-١١ يوما.

وكثيرا ما ينصح بالإزالة الكاملة للنباتات المصابة أو أجزائها المصابة لمنع انتشار الإصابة في الحقل بأكمله، إذا يفيد مثلا في وقت اشتداد الإصابة بثاقبات الذرة خلع العيدان المصابة أولا بأول وإعدامها، وتفيذ هذه الطريقة أيضا في مكافحة الحشرات التي تصيب قلف أشجار الفاكهة، إذ أنه باقتلاع الأشجار المصابة وإعدامها تنقذ بقية الأشجار من الإصابة.

(٤) المكافحة بالأعداء الحيوية Biological Control

وذلك باستخدام الحشرات والحيوانات المفترسة والطفيلية وكذلك الأمراض التي تسببها البكتريا أو الفيروس أو البروتوزوا أو الفطر. وقد تكون طفيليات الحلم أو النيماتودا أو تكون مفترسات من اللافقاريات كبعض أنواع العناكب أو مفترسات من الحيوانات الأرقى من الحشرات كبعض الأمفييات والسمك والزواحف والطيور والثدييات. وتعتبر هذه الأعداء من العوامل المهمة في المكافحة الطبيعية للحشرات في بيئاتها الطبيعية. والأزدياد المفاجئ في كثرة الحشرات Outbreaks الذى يحدث طبيعيا من وقت لآخر يرجع كثيرا إلى فشل الأعداء الحيوية في أداء وظيفتها بالقضاء على تلك الآفات.

ومعلوم أن الطبيعة تحقق وجود توازن بين الكائنات الحية، ويعمل الإنسان بتدخله على الإخلال بهذا التوازن الطبيعي بكثرة مزروعاته ومبادلاته. وكثيرا ما اتقلت حشرة أو آفة جديدة إلى مكان جديد تتكاثر وتنشط فيه ويظهر ضررها واضحا، وذلك لعدم انتقال أعدائها الحيوية معها إلى بيئتها الجديدة. وقد فطن علماء الحشرات إلى ضرورة نقل هذه الأعداء من مواطن الحشرة الأولى

إلى حيث توطنت الحشرة الضارة. ولما أخل الإنسان بهذا التوازن الطبيعى بكثرة مزروعاته وتحويل أراضى الغابات والحشائش إلى أراضى زراعية. فقد أعطى للحشرات فرصة للتكاثر على ما ينميه لها من مأكولات شهية. كذلك استخدام المواد الكيماوية على نطاق واسع لمكافحة الآفات المختلفة على هذه المزروعات قضى على عدد كبير من هذه الأعداء الحيوية.

وقد نجح استخدام الطفيليات بصفة خاصة فى البلاد المنعزلة كما حدث فى جزر هاواى ونيوزيلنده وجزر فيجى. ونجح فى القارات إلى حد ما فى المساحات المنعزلة مثل كاليفورينا التى يحدها من الغرب المحيط الهادى ويعزلها عن البلاد المجاورة صحارى وجبال عالية، وكذلك نجح عندما استخدمت الطفيليات فى مكافحة حشرات تضر محصولا معينا كالبق الدقيقى الاسترالى على الموالح فى كثير من جهات العالم التوت فى إيطاليا، وخصوصا إذا كان الطفيل سريع التكاثر، وعائله يعيش ثابتا على النبات مثل حشرة *Aphelinus mall* على المن الزغبى وعلى التفاح. أما فى الحالات التى يكون توزيع الحشرة الجغرافى فى مساحات مترامية الأطراف جوها غير متماثل، أو إذا كانت الحشرة تصيب محاصيل متعددة، فإن استخدام الطفيليات لم ينجح كالحال فى مكافحة دودة ورق القطن مثلا بهذه الطريقة.

أما نجاح الطفيليات ضد الحشرات الواسعة الانتشار التى تتغذى على عوائل كثيرة فمشكوك فى أمره، ويدعو إلى استخدام كثير من الطفيليات ينجح بعضها إلى حد ما فى بعض الحالات ويفشل البعض الأخر، ولكن لابد من

الاستمرار فى المحاولات إلى أن تنشأ ناحية من نواحى التوازن، ويجب فى هذه الحالة ملاحظة العوامل التى تنشأ بين بعض هذه الطفيليات وبعضها الأخر.

ومن أهم الأمثلة التى كان للنجاح الذى صادف الباحثين فيها أكبر الأثر فى عمل كثير من المحاولات الأخرى، وإنشاء المحطات الخاصة بأبحاث الطفيليات فى أمريكا وفى البلاد الزراعية الأخرى بعد ذلك، هو عثور الحشرى الأمريكى كيبلى (Koebele) عام ١٨٨٨ على حشرة من أنواع أبى العيد تسمى الفيداليا *Vedalis cardinalia* فى استراليا الموطن الأصلى لحشرة البق الدقيقى الاسترالى *Icerya purchast* التى كانت تهدد باتلاف أشجار الموالح فى ولاية كاليفورنيا، وفى يناير ١٨٨٩ أدخلت تلك الحشرة النافعة إلى الولاية المذكورة وعمل على تربيتها ونشرها فتمكنت بعد مدة وجيزة لا تتجاوز الثلاث سنوات من القضاء علىالحشرة الضارة فلم يبق لها شأن يذكر.

ويوجد كثير من الحشرات المفترسة للآفات الضارة منها:

أولا: فرس النبى Mantids

وتتغذى حورياتها على المن والنطاطات الورقية، وتتغذى الحشرات الكاملة على الذباب والعناكب والزنانير والخنافس والنحل.

ثانيا: الرعاشات (الصغيرة والكبيرة) Odonata

يوجد آلاف الأنواع من الرعاشات — حشراتها الكاملة وحورياتها مفترسة — تتغذى أنواعها على الذباب العاذى وذباب مسرى الذى يصيب المواشى وبعضها يتغذى على ذباب تسى تسى المسبب لمرض النوم فى أواسط أفريقيا.

ثالثا: حشرات التربس Thrips

يوجد أنواع هامة من التربس مفترسة لأكاروس العنكبوت الأحمر.

رابعا: الحشرات النصفية الجناح: Hemiptera

يوجد بعض الحشرات المفترسة من هذه الرتبة من أهمها حشرة جندى البق (Say) *Fodisus maculvontris* وتتغذى على يرقات دودة ورق القطن الصغرى وديدان الكرنب. ويوجد نوع من البق من عائلة Anthocoridae وهى حشرة *Orius alibidipennis* مفترسة لأنواع التربس وأكاروس العنكبوت الأحمر.

خامسا: الحشرات الشبكية الأجنحة: Neuroptera

تتبع هذه الرتبة حشرات لها أهمية اقتصادية كبيرة ومن أهمها:

أ- أسد المن: (Schn) *Chrysopa vulgaris* يفقس بيض هذه الحشرة إلى يرقات تتغذى وتفترس حشرات المن، واليرقات الصغيرة من دودة ورق القطن.

ب- أسد النمل الصغير: *Cueta variegate Klug*.

جـ-أسد النمل الكبير: *Palpares cephalotecs klug*.

ولليرقة زوج من الفكوك العليا القوية، وبكل فك ميزاب يكون مع الفك السفلى أنبوبة لامتصاص دم الفريسة من حشرات النمل.

سادسا: الحشرات الغمدية الأجنحة: Coleoptera

تتبع هذه الرتبة حشرات كثيرة من المفترسات أهمها:

أ- الخنافس الأرضية (تتبع عائلة Carabidae):

تفترس الخنافس وتتغذى على يرقات حرشفية الأجنحة وكذلك على العذارى العادية وديدان الأرض والقواقع - فتتغذى يرقات حشرة الكالسوما .Calosoma Sp على بعض يرقات حرشفية الأجنحة مثلها فى ذلك مثل الخنافس (اليرقة تتغذى على حوالى ٤٠ يرقة بينما تتغذى الخنفساء على حوالى ٢٥٩ يرقة).

ب- الحشرة الرواغة Paederus alfierii koch

تسمى الخنافس بالرواغة: Rove beetles - تتغذى اليرقات على الحشرات ذات الذنب القافرة وتفترس الحشرات الكاملة وتتغذى على المن والبيض واليرقات الصغيرة لدودة ورق القطن ودودة اللوز الشوكية.

ج- خنافس أبو العيد

نعتبر هذه الخنافس من أوسع الحشرات المفترسة انتشارا فى العالم - وتتبع عائلة Coccinellidae وتتغذى أنواعها المختلفة على المن والحشرات القشرية والبق الدقيقى والذباب الأبيض وأكاروس العنكبوب الأحمر.

سابعا: الحشرات الغشائية الأجنحة: Hymenoptera

تتبع هذه الرتبة الزنابير المفترسة - تفترس الحشرات عدة عوائل ضارة من أهمها يرقات دودة ورق القطن، ودودة اللوز الأمريكية، ودودة اللوز الشوكية.

ثامنا : الحشرات ذات الجناحين: Diptera

المعروف أن أغلب حشرات عائلة Gecidemylidae ضار بالنباتات حيث تسبب لها أوراما وانتفاخات، لكن بعض حشرات العائلة يفترس فى الطور اليرقى المن والذباب الأبيض والحشرات القشرية والتربس وأنواع الحلم.

تاسعا : أنواع الحلم المفترسة: Predator Mites

يوجد أنواع متعددة ن الحلم والأكاروس تتبع رتبة Acarina وتفترس وتتغذى على أكاروس العنكبوت الأحمر وأنواع آفات الحلم التى تصيب المحاصيل والبساتين وأهم أنواع الحلم المفترسة.

1- *Mediolate Sp.* 2- *Anystis sp.* 3- *Tydeus sp.*

ومن الأمثلة الأخرى المهمة، النجاح الذى صادف الباحثين فى تربية الطفيل المسمى *Aphelinus mali* وهو من الطفيليات المستوطنة فى الجهات الشمالية الغربية بأمريكا حيث قضى على المن الزغبى فى تلك الجهات.

ومن المحاولات التى تمت فى مصر للانتفاع بالحشرات المفترسة والطفيلية، جلب حشرة الغيداليا عام ١٨٩٢ لمكافحة البق الدقيقى الإسترالى *Icerya purchasi* وجلب حشرة الكريبتوموليمس Cryptolaemus montrouzleri وهى نوع آخر من أبى العيد عام ١٩٢٧ لمكافحة بق القصب الدقيقى ثم استخدامها لمكافحة بق الهبسكوس الدقيقى بعد ذلك. ولما أنشئ فرع تربية الطفيليات بوزارة الزراعة، وجه كل عنايته لمكافحة دودة اللوز القرنفلية، وقام بدراسة للطفيليات المستوطنة ومنها: البمبلا *Pimpla roborator*، ثم

أدخلت حشرات أخرى من ممالك مختلفة منها: *Microbracon kirkpatricki* أولا من كينيا ثم من السودان، والطفيل *Aphelinus mail* على المن الزغبى، ومن الطفيليات التى تؤثر على البيض الطفيل *Telenomus nawai* الذى يتطفل على بيض دودة ورق القطن وكذلك أنواع الطفيل *Trichogramma spp* التى تتطفل على بيض بعض الفراشات كدودة القصب الصغيرة وأنواع الأفستيا *Ephestia spp.* وتتبادل مصر مع الممالك المختلفة بعض الطفيليات التى يرى من المفيد ترتبيتها وتوزيعها. ومن الأعداء الحيوية الأخرى غير الحشرات ما يأتى:

أ- الدواجن والحيوانات الثديية التى تتغذى على الحشرات كالديوك الرومى والبط إذا وضعت فى الحدائق، إذ تتغذى على ما نجده من الديدان والحشرات وتربية الدجاج فى المطاحن فإنها تتغذى على يرقات *Ephestia spp.* وغيرها. والأغنام إذا تركت فى حقول القطن بعد جنيه فإنها تأكل اللوز المصاب بديدان اللوز.

ب- الأمراض الفطرية والبكتريا والبروتوزوا التى تتطفل على الحشرات الضارة كذلك الأمراض الفيروسية التى تسببها أنواع من الفيروس وتنتقل عدواها غالبا إلى داخل جسم الحشرة مع غذاء ملوث بميكروبات الفيروس ثم تنتقل إلى الدم ومنه إلى الأنسجة المختلفة خصوصا الأجسام الدهنية والعضلات وخلايا الجلد. وفى الأمراض الفطرية تسببها أنواع معينة من الفطر وغالبا تنتقل عدواها بالملامسة، وعندما تحدث العدوى تنمو جرائم الفطر على سطح الحشرة وتكون هيفات تخترق جدار الجسم لتصل إلى داخله

ويساعدها على ذلك وجود أى جروح أو ثقوب فى جسم الحشرة. أما الأمراض البكتيرية فتسببها أنواع معينة من البكتريا وتحدث عدواه غالبا بواسطة ابتلاع الحشرة طعاما ملوثا ببكتريا المرض، ثم تمر هذه البكتريا إلى القناة الهضمية ومنها إلى الدم حيث تتكاثر. هذا علاوة على أن بعض الأنواع تستطيع اختراق جدار الجسم إلى الداخل. وفى حالة الأمراض التى تسببها البروتوزوا تنتقل الإصابة عن طريق تناول غذاء ملوث بجراثيم المرض، ويوجد من هذه الأمراض فى مصر أنواع تصيب دودة الذرة الأوروبية ودودة ورق القطن. والأمراض البروتوزوية عادة لا تقتل الحشرة المصابة إلا بعد فترة طويلة، وقد تكون أهميتها فى أنها تضعف الحشرة لدرجة تجعلها أكثر حساسية لفعل المبيدات الحشرية. ومن الأمراض الفيروسية أمراض البوليهدروسز Polyhedrosis وقد اكتشف منها إلى الأبد ما يزيد عن ٢٠٠ مرض تصيب أنواعا مختلفة من يرقات رتبة حرشفية الأجنحة.

هذا ويجب التأكد من توفر الشروط الآتية فى الطفيل المراد إدخاله:

١- أن لا يتغذى على النباتات بتاتا.

٢- أن يتطفل فعلا على الحشرة المراد مكافحتها أو على حشرة ضارة أخرى مع تفضيل الأولى.

٣- أن لا يتطفل على الطفيليات النافعة الموجودة.

٤- يجب التأكد بقدر الإمكان من أن هذا الطفيل لا يتطفل عليه طفيل ثان فيعدمه، أو لا ينافسه طفيل أولى آخر فى عمله حتى تكون فائدة الإثنين تامة.

٥- يجب البحث عما إذا كان هناك عائل أخر للطفيل يوجد فى وقت يكون فيه العائل الأصلى قليلا فلا يموت الطفيل تبعا لذلك، ويلاحظ أن الحشرة الضارة قد لا تكافح تماما بوجود طفيل واحد بل بعدة طفيليات أو مفترسات لأطوارهخا المختلفة.

(٥) المكافحة بواسطة وسائل التشريع Legal Control

تساعد أعمال الحجر الزراعىلا كثيرا على منع دخول حشرات جديدة إلى منطقة ما، أو على الأقل تأخير ذلك حتى تدرس تماما، وتعد العدة لمكافحتها أو إبادتها إن تسربت. ومن المهم أن يلم المشتغلون بأعمال فحص الواردات من البلاد الأجنبية بالحشرات والأمراض الموجودة فى تلك البلاد حتى يمكنهم تمييزها ومعرفتها عند الفحص، والحصول على هذه المعلومات ميسور بالإطلاع على ما دون عنها، وبالخبرة المكتسبة أثناء العمل، ومن الزيارات التى يقوم بها موظفون فنيون خصيصا إلى البلاد ذات الشأن.

ومن المعلوم أن معظم الضرر الذى تحدثه الحشرات للنبات ينشأ عن الحشرات التى تسربت حديثا، وليس من الضرورى أن تكون هذه الحشرات ضارة أو شديدة الضرر فى موطنها الأصلى. وعلى العموم يجب اعتبار كل حشرة غذاؤها نباتى، حشرة خطرة، لاحتمال تكاثرها واشتداد ضررها فى موطنها الجديد على النباتات المزروعة. ويلاحظ أن أعمال الحجر لا يمكن أن تمنع دخول الحشرات الجديدة بتاتا، حيث من غير الممكن التأكد من خلو الرسالة من الآفات مهما كان الفحص دقيقا فبعض الحشرات القشرية مثلا تختفى فى

البراعم بحيث يصعب رؤيتها وكذلك لاحتمال التهريب، أو أن تكون الحشرة سريعة الطيران وقوية، فتنتقل بنفسها دون وساطة الإنسان. وقد ظهر أخيرا خطر الانتقال بالطائرات وخصوصا بالنسبة للحشرات الصغيرة الحجم كالحشرات التى تصيب الزهور، وكالبعوض وغيره من الحشرات الناقلة للأمراض. وهناك خطر آخر مصدره الحشرات التى تتصل بأجزاء الطائرات وهى على الأرض يعتبر أكثر ضررا وخطورة عما يحدث من الحشرات التى توجد فى أمتعة الركاب وغيرهم. وقد وضع العالم هويتفيلد (Whitfield) عام ١٩٤٠ قائمة تحتوى على ٢٢٧ نوعا من الحشرات من الرتب الرئيسية وجدت فى الطائرات التجارية فى جميع أنحاء العالم، وبين هذه الحشرات كثير من الحشرات الضارة بصحة الإنسان وبالزراعة. ولهذا أصبح من المتبع أن تبخر الطائرات تبخيرا تاما بعد الوصول، وتطهر بالمحاليل القاتلة للبعوض أثناء الطيران. وعملت قوانين صارمة ضد استيراد المواد النباتية بالطائرات. والطرق الأكثر إتباعا فى الحجر الزراعى لمنع الأمراض النباتية والحشرات الضارة بالنباتات من الاستقرار هى:

أ- الفحص فى أماكن الوصول عند حدود الدولة. وهذه هى أقدم الطرق إلا أنها غير كافية لمنع تسرب الحشرات مهما كانت دقة الفحص.

ب-الفحص في أماكن التصدير إلى الدولة وإعطاء شهادة بذلك تنص على خلو الرسالة من الآفات الممنوعة.

وقد استدعى هذا انعقاد مؤتمر دولى فى روما عام ١٩١٤، وكان مما اتفق عليه أن تفحص كل دولة صادراتها وتعطى للمصدر الشهادة المذكورة. إلا أن معظم

الدول لم تنفذ القرار بسبب الحرب العالمية الأولى. ثم أبرمت اتفاقية روما عام ١٩٥١ لتضع كل من الدول الموقعة عليها تشريعاتها بحيث تتمشى مع الاتفاقية.

جـ-المنع التام لاستيراد مواد نباتية من جهات معينة.

ويقف فى سبيل هذا صعوبات كثيرة منها تحديد المواد النباتية المذكورة، وكذلك تحديد الجهات المصدرة لعدم التأكد من خلوها أو عدم خلوها من الحشرات أو غيرها من الآفات التى يخشى منها.

د- استيراد المواد النباتية والثمار بشروط خاصة

هذه هى الطريقة التى وجد أنها أفضل الطرق من حيث الصلاحية ومن حيث عدم التحكم فى التجارة الدولية. فيسمح بدخول المواد النباتية إذا وردت من جهات خالية من الآفات الممنوعة أثبت الفحص خلوها أو تكون الرسالة عرمات بطرق خاصة أدت إلى إعدام ما قد يكون بالرسالة من الآفات وذلك لضمان خلوها تماما من آفات معينة. أما الرسائل التى يثبت الفحص أن بها إصابة لا ينجح فيها العلاج فتمنع من الدخول ويعاد تصديرها على نفقة المستورد أو تعدم.

وقد صدر فى مصر أول قانون للحجر الزراعى الجمركى وهو القانون رقم ١٠ لعام ١٩٠٤ لمنع استيراد بذور القطن من أمريكا خوفا من سوسة لوز القطن، ثم صدر فى ٣٠ أغسطس عام ١٩٠٩ القانون رقم ١ لعام ١٩٠٩ يحرم استيراد البذرة من سائر أنحاء العالم، ثم أصدرت وزارة الزراعة قانونا أعم من هذا وهو القانون رقم ٥ لعام ١٩١٣ ثم استبدلت به القانون رقم ١ لعام ١٩١٦ المعدل بالمرسوم بقانون رقم ٩٦ لعام ١٩٣٠ ثم أصدرت بدلا عنه القانون رقم ٦١ لعام

١٩٤٦ ، وأخيرا ألغى هذا وحل محله القانون رقم ١٧ لعام ١٩٥٤ لتتمشى تشريعات مصر مع اتفاقية روما الدولية التى أبرمت فى ٦ ديسمبر عام ١٩٥١ وتمشيا مع هذه التشريعات أيضا صدر قانون لمراقبة النباتات والمنتجات النباتية المصدرة إلى الخارج.

(٦) المكافحة بالمواد الكيماوية Chemical Control

وقد ارتبط التقدم فى هذا المجال بالتقدم التكنولوجى العالمى والذى اتاح ازدهار صناعة إنتاج الكيماويات للأغراض المختلفة ومنها الكيماويات الزراعية كمخصبات ومحسنات لخواص التربة الزراية. فضلا عن منشطات ومنظمات النمو – هذا بالإضافة إلى قوائم طويلة من المركبات الكيميائية التى تستخدم كمبيدات للآفات أو مانعات للنمو أو مانعات للتغذية أو مواد جاذبة بأنواعها لاستخدامها فى الطعوم والمصايد وكذلك المعقمات الكيماوية والمعقمات بالإشعاع.

ومبيدات الآفات تعبير عام يشمل المواد الكيماوية التى تستخدم فى إبادة كل أنواع الآفات مثل المبيدات الحشرية ـ الفطرية ـ البكتيرية ـ الفيروسية الحشائشية ـ النيماتودية ـ الأكاروسية ـ مبيدات القواقع ـ مبيدات القوارض – مبيدات الطيور الجارحة ألخ.

وفى كل برامج استخدام الكيماويات فى علميات المكافحة يقتضى الأمر الحرص على تحقيق أقصى كفاءة لبرنامج المكافحة مع أخذ الاحتياطات اللازمة لمنع حدوث آية أخطار وأضرار للإنسان أو الحيوان أو النبات سواء أثناء تحضير أو تجهيز أو استخدام هذه المواد الكيماوية.

وهذين الهدفين لا يتعارضان دائما رغم ما قد يبدو لأول وهلة خاصة وأن الاتجاهات الحديثة تنمو نحو تحضير مركبات عالية الاختيار فى تأثيرها السام. وهناك احتمالات لا تنتهى لتحضير وإنتاج مركبات عضوية جديدة لها فاعلية عالية ضد الآفات. كما أن الكيميائى يستطيع أن يحور فى التركيب الكيميائى للمركب بحيث يحقق الجمع بين صفات طبيعية وكيميائية وبغير فيها مع الاحتفاظ بالتركيب الفعال فى الجزئ متمتعا بالقدر الكافى من الاختيارية ويجب أن نشير هنا إلى تحقيق الوصول إلى مبيد فعال جديد ينزل للسوق التجارية ويسمح بتداوله يلزم أن يمر بنجاح فى سلسلة من الاختبارات للاطمئنان على سميته المتخصصة ضد الثدييات وضد العوائل النباتية وكذلك عدم خطورة مخلفاته فى البيئة. ويقضى ذلك سبعة سنوات على الأقل. ولذلك فإن أى مبيد عالى قبل تسجيله يتكلف أكثر من مليون من الجنيهات فى هذه الدراسات التمهيدية قبل الموافقة على تداوله.



الباب الثانى

اقتصاديات وتكنولوجيا واعتبارات استخدام المبيدات فى مكافحة الآفات

الباب الثانى
اقتصاديات وتكنولوجيا واعتبارات استخدام المبيدات فى مكافحة الآفات

أولاً: مقدمة عن مكافحة الآفات

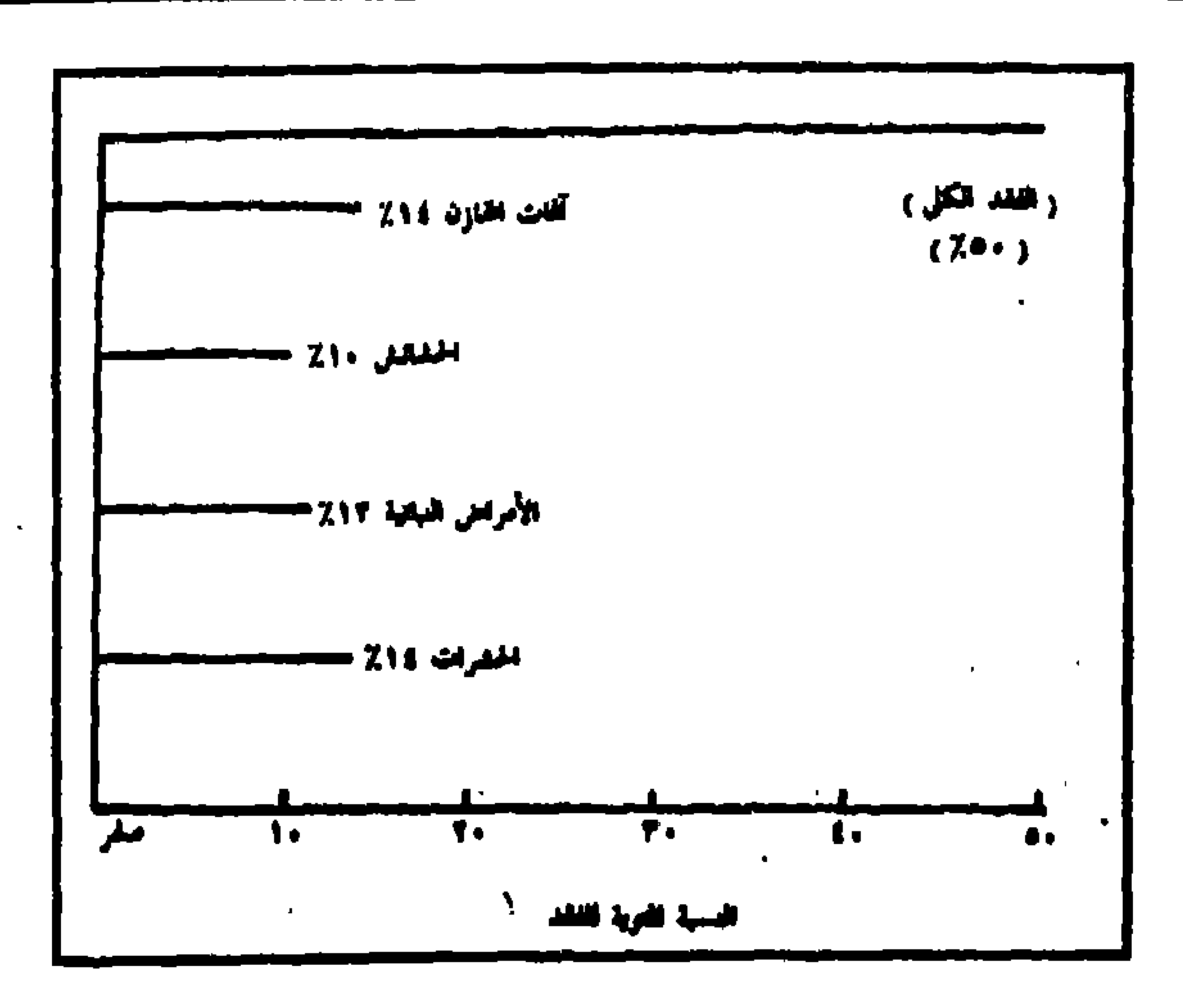
١- تعريف الآفة والضرر

عرُف Conway عام ١٩٦٨ الآفة .pest بأنها عبارة عن كائن حي يسبب أضراراً للإنسان وممتلكاته. وتسبب هذه الأضرار نقصاً في قيمة وكمية مصادر ومقومات حياة الإنسان الهامة نتيجة للتأثير على إنتاجية ونوعية المحاصيل المختلفة والمواد الغذائية والألياف، وذلك من خلال نقل مسببات الأمراض، أو إحداث خلل في النظام البيئى. وتشمل الآفات مدى واسعاً من الكائنات الحية، فهى تضم الحشراتInsects، والحلم Mites، والقراد Ticks، والنيماتودا Nematodes، والفطريات Fungi، والبكتريا Bacteria ، والفيروسات Virsus، والحشائش Weeds، والقوارض Rodents ، والطيور Birds، والرخويات Molluscs، والقشريات Crustaceans، وغيرها. وكذلك تضم الآفات بعض الحيوانات الثديية، مثل القيوط (ذئب شمال أمريكى) Coyote، والآيل (حيوان مجتر من ذوى الظلف .Deer (ويتوقف تصنيف الكائن الحى فى صورة آفة تحت ظروف المعيشة المناسبة. ولكنه يتحول إلى آفة عندما يواجهه الإنسان ويحتدم الصراع بينهما، ومن ثم يختل التوازن. وقد

ظهـرت الآفـات علـى وجـه الأرض قبـل الإنسـان بملايـين السـنين. وأثبتـت الحفريات ظهور النباتات أولاً، ثم الحيوان، ثم الإنسان.

وتسبب الآفات خسائر بالغة للمحاصيل الزراعية، حيث بلغت حوالى ٥٠٪ وفقاً للبيانات التى نشرتها منظمة الأغذية والزراعة (FAO) عام ١٩٦٧. ويوضح شكل (١) توزيع نسب الفقد فى المحاصيل، نتيجة للإصابة بالضرر بالآفات.

وتعتبر الحشرات من أخطر أنواع الآفات، فقد سجل منها حوالى ١٠ آلاف نوعاً كآفات هامة على المحاصيل، والحيوانات النافعة، والإنسان، والمنتجات المخزونة. ويوجد بالولايات المتحدة الأمريكية وحدها حوالى ١٥٠–٢٠٠ نوعا من الآفات الحشرية الخطيرة، وحوالى ٤٠٠–٥٠٠ نوعا آخر قد تحدث أضرارا اقتصادية خطيرة فى بعض الأحيان. كما يوجد حوالى ثلاثين ألف نوع من النباتات تندرج تحت الحشائش، منها حوالى ١٨٠٠ نوع تسبب أضرارا اقتصادية هامة وخطيرة ضد المحاصيل الزراعية، وذلك بالإضافة إلى النباتات الدنيئة، مثل: الطحالب، والنباتات الطفيلية، والنباتات المفرزة للسموم. كما بلغ عدد الأمراض النباتية المتسببة عن الفطريات والمسجلة بالولايات المتحدة الأمريكية حوالى مائة ألف مرض معد للنباتات تتسبب بواسطة ٨٠٠٠ نوع من النيماتودا، و٢٥٠ نوعا من الفيروسات، و١٦٠ نوعا من البكتريا.



شكل (١): الفقد فى المحاصيل وفقا لبيانات منظمة الأغذية العالمية (Cramer) عام ١٩٦٧

ويقوم المزارعون بمكافحة الآفة علاجيا إذا أحدثت ضررا بسيطا للمحصول، حتى لا يستفحل الضرر، وأحيانا تتم المكافحةالوقائية حتى مع غياب الآفة كإجراء وقائي، وضمانا لعدم حدوث الإصابة. وفى معظم الأحيان قد يكون الإفراط في استخدام المبيدات الكيميائية وقاية للمحصول أى إصابة متوقعة، أو استخدامها دون خطة مدروسة وبأسلوب غير علمى عملا له ىثار سلبية من الناحية الاقتصادية والبيئية. وبوجه عام .. تعتمد عملية الكيميائية على تقدير مدى الفقد في المحصول، وعلاقته بتعداد الآفة المستهخدفة. وقد يرجع الضرر الواقع على المحصول فى معظم الأحيان إلى تراكم الضرر لمجموعة من الآفات المختلفة. ولذا فإنه من الضرورى دراسة تاثير المعقد الآفى Pest complex على المحصول.

٢- أصل ونشوء مكافحة الآفات Genesisi of Pest Control

أدخل الإنسان من قديم الزمان العديد من الوسائل بغرض حماية المحاصيل من الآفات الضارة، بعضها بيولوجى أو زراعى أو طبيعى بتقسيمات ومدلولات الوقت الراهن. وقد أثبتت معظم هذه الطرق كفاءة عالية فى وقاية المحاصيل من أخطار الآفات الضارة. وتسجل النقوش الهيروغليفية الفرعونية القديمة استخدام القدماء المصريين لبصل العنصل Red Squill فى مكافحة الفئران. كما استخدم السوماريون عام ٢٥٠٠ قبل الميلاد مركبات الكبريت الطبيعية لمكافحة الحشرات والحلم. وفى عام ١٥٠٠ قبل الميلاد، وعلى بعد آلاف الأميال شرق سومر، استخرج الصينيون المبيدات الحشرية من مصادر نباتية، واستخدموها فى حماية بذور النباتات من الإصابات الحشرية، وكذا لتدخين النباتات المصابة فعلا ببعض الآفات الحشرية.

وقد قام الصينيون قبل عدة قرون من الميلاد بإدخال كثير من طرق ووسائل المكافحة بغرض التحكم فى كثافة الآفات الحشرية عن طريق استخدام الأعداء الحيوية، وكذا تنظيم توقيت زراعة المحاصيل. وفى عام ٣٠٠ بعد الميلاد أدخلت طرق مكافحة الحشرات من خلال مزارع المفترسات، حيث أطلق نوع من النمل المفترس على الخنافس الثاقبة لأشجار الفاكهة. وظهرت أول طريقة لمكافحة الحشائش عام ٦٠٠٠-٥٠٠٠ قبل الميلاد، حيث قام الإنسان بالتخلص منها عن طريق جمعها يدويا. وظهرت أول فأس خشبية عام ٢٠٠٠-٣٠٠٠ قبل الميلاد، كما ظهر أول محراث خشبى عام ١٠٠٠ قبل الميلاد، بينما استخدم أول محراث جديدى تجره الأحصنة عام ١٨٣٧.

٣-الأسس الحديثة فى مكافحة الآفات Foundations of Modern Pest Control

تميز النصف الثانى من القرن التاسع عشر وأوائل القرن العشرين بحدوث نهضة كبيرة فى مجال مكافحة الآفات، حيث تم تحديد أسس هذا العلم، كما أنشئ العديد من محطات التجارب والبحوث الزراعية فى مختلف بلدان العالم، وتحت ظروف بيئية متباينة. وبدأ العلماء فى اكتشاف الأسس البيولوجية لطرق مكافحة الآفات باستخدام مقياس المحاولة والخطأ Trial and Error. كما حدثت عمليات التنظيم والتحكم فى البيئة الخاصة بالآفات، والتى تعمل على تعظيم استخدام طرق المكافحة البيولوجية أو البيئية، وذلك اعتمادا على الحدس والتخمين من جانب، وعدم وجود بدائل من جانب آخر. وفى أواخر القرن الثامن عشر تم تحديد ملامح علم البيئة Ecology على يد العالم الأمريكى Stephen A. Forbes بجامعة ألينوى. ثم استخدمت وطورت مكافحة الحشرات المبنية على الأسس البيئية. وكان من نتيجة ذلك أن ظهرت فى هذا العصر بعض الخبرات الراشدة فى مجال مكافحة الآفات على أسس وقواعد بيئية تتكامل مع طرق ووسائل المكافحة الأخرى، مثل ظهور أصناف نباتية مقاومة لبعض الآفات الضارة والعمليات الزراعية والمكافحة الحيوية. ونتيجة لهذه المجهودات ظهرت فلسفة التحكم المتكامل للآفات فى منتصف السبعينات.

ومن أمثلة مكافحة الآفات وفقا للمبادئ والأسس البيئية التى اتبعت قبل استخدام الكيميائيات ما حدث مع حشرة سوس اللوز *Anthonomus*

grandis التى تعتبر من أخطر الحشرات فى وسط أمريكا، والتى انتقلت إلى مناطق القطن بالولايات المتحدة الأمريكية فى نهاية القرن الثامن عشر، حيث اعتمدت طريقة مكافحة هذه الحشرة على زراعة أصناف القطن المبكرة النضج، ومن ثم تفادى زيادة تعداد هذه الحشرة على زراعة أصناف القطن المبكرة النضج، ومن ثم تفادى زيادة تعداد هذه الحشرة بشكل ملحوظ فى الفترة المتأخرة من نمو النباتات العائل. كما استخدمت بعض الطرق الزراعية، مثل: القضاء على مخلفات المحاصيل، وكذلك بعض الطرق الحيوية والبيئية. وعند ظهور زرنيخات الكالسيوم عام ١٩١٩ كمبيد كيميائى غير عضوى ضد هذه الآفة، أوصى العلماء بعدم استخدامه إلا عند الضرورة القصوى، وذلك فى حالة فشل الطرق غير الكيميائة فى منع هذه الآفة من إحداث أضرار اقتصادية.

وقد سار علماء أمراض النبات على نفس الدرب، حيث تمكنوا من تنظيم تعداد الأمراض النباتية الهامة فى نهاية القرن الثامن عشر وبداية القرن التاسع عشر. وعلى سبيل المثال... أمكن إكتشاف العديد من الأصناف النباتية المقاومة لبعض الأمراض الهامة، كما أمكن تربيتها، خاصة بعد اكتشاف قانون "مندل" الوراثى عام ١٩٠٠. ويلى ذلك تحقيق سلسلة كبيرة من الاكتشافات العلمية فى هذا المجال، ومازالت مستمرة حتى هذا اليوم.

وفى نهاية القرن الثامن عشر وأوائل القرن التاسع عشر ظهرت بعض التطورات الإيجابية فى مكافحة الآفات المرتبطة بالصحة العامة. ففى عام ١٨٩٣ اكتشف أن القراد يقوم بنقل مرض حمى التكساس (تسببه نوع من البردتوزما) وهو مرض يصيب الماشية. وقد أثار هذا الاكتشاف الانتباه إلى بعض

ناقلات مسببات الأمراض فى الإنسان والحيوان. وفى عام ١٨٩٠ اكتشف أن ذبابة تسى تسى تعمل كحامل مسبب مرض النوم، كما تحمل براغيث الفئران مسببات مرض الطاعون. وينقل الذباب حمى التيفود. ويعمل البعض كناقل لطفيل الملاريا. وتقل خطورة الكثير من الأمراض عند مكافحة الحشرات والقراد الحامل لمسببات الأمراض، خاصة الوبائية. وقد ظهرت استراتيجية التحكم فى تعداد البعوض فى أوائل القرن التاسع، استناداً على التكامل البيئى لأماكن التوالد المائية، بالإضافة إلى استخدام المعتاد للكيروسين لقتل الأطوار غير الكاملة من البعوض فى الماء. وقد أتاح بناء قناة بنما عام ١٩١٤ فرصة القضاء على البعوض الناقل للحمى الصفراء بالولايات المتحدة الأمريكية.

٢- المكافحة الكيميائية Chemical Control

على الرغم من النجاح المبكر الذى تحقق مع نظم التحكم فى الآفات الزراعية وتلك التى لها علاقة بالصحة العامة، اتجهت نظم المكافحة إلى استخدام المبيدات الكيميائية التى تميزت بفاعليتها وبساطة تطبيقها، بالمقارنة بالطرق والوسائل الأخرى غير الكيميائية بالإضافة إلى رخص ثمنها وزيادة غلة المحصول المعامل بها. وقد حلت هذه الطريقة محل الكثير من الطرق الأخرى، خاصة الزراعية والحيوية، واستخدام الأصناف النباتية المقاومة. وسترد فيما بعد — وبالتفصيل- أهم الاعتبارات التى أسهمت — ومازالت تساهم- فى استخدام هذه الكيميائيات فى مجال مكافحة الآفات الضارة، ودورها فى تحقيق الأمن الغذائى للإنسان والحيوان.

ثانياً: أهمية استخدام المبيدات في مكافحة الآفات

يتمثل السؤال المطروح أمام المهتمين بغذاء وكساء وصحة الإنسان وحيواناته المستأنسة على حد سواء فى استخدام أو عدم استخدام المبيدات على اختلاف أنواعها. وتشير الإحصائيات إلى ظاهرة ازدياد استعمال هذه الكيميائيات السامة بهدف زيادة إنتاجية المحاصيل المختلفة، وحماية الإنسان من الآفات الضارة التى تهدد حياته ومستقبله. ولا يمكن أن نغفل الدور الهام والإيجابى الذى ساهمت به المبيدات فى هذا الخصوص، وعلى النقيض من ذلك حدثت تأثيرات جانبية ضارة – ومازالت تحدث – في البيئة بشمول أكبر من جراء التوسع في مكافحة الآفات باستخدام المبيدات، مما دعى البعض للقول أن المبيدات زادت من حجم المشاكل التى كان من المفروض أن تحلها نهائياً لصالح الإنسان. ومن هذا المنطلق حدد المشتغلون فى ميدان مكافحة الآفات فلسفة خاصة تعتمد على اعتبارات عديدة تتمثل فى النواحى الاقتصادية، والصحية، والجمالية، والسياسية، والبيئية، والنفسية، والأخلاقية، والأمنية لاستخدام المبيدات. ومن هذا المنطلق تجدر الإشارة إلى حقيقة لا جدال فيها، وهى أن جميع المبيدات – وبدون استثناء– مواد سامة، ولكنها تتفاوت فى سميتها تفاوتاً كبيراً تبعاً لنوعها وتركيبها، ومن ثم لا نتوقع أن تكون عديمة الضرر، لذلك كانت فلسفة تحقيق توازن بين الفائدة والضرر عند تطبيق المبيدات، ولو أن هذا من أصعب الأمور التى يمكن تحقيقها، لأنها تتأثر بمدى فهم الإنسان وخبرته الشخصية فى هذا المجال.

ومما لا شك فيه أن المبيدات جزءاً مكملاً للإنتاج الزراعى، حيث تساعد فى زيادة إنتاج الغذاء العالمى، وتحقيق عائد مجز للزراع. والفرق بين الدول النامية والمتقدمة فيما يتعلق بأهمية استعمال المبيدات أن الأخيرة تعتبرها استثماراً اقتصادياً، بينما الأولى تعطى الأولوية لمنع أو تقليل الفقد فى الغذاء نتيجة لمهاجمة الآفات. ولتأكيد هذا القول يكفى أن نذكر أن أكثر من ثلث الإنتاج العالمى من المبيدات يستخدم فى أمريكا الشمالية وأوروبا الغربية واليابان وفى الدول المتقدمة تحسب العلاقة بين التكلفة والفائدة من استخدام المبيدات بالنسبة للزراع والمستهلكون على السواء. وهنا يجب أن نفرق بين نوعين من التكاليف، وهما المباشرة التى تتحملها المزرعة، والثانية غير المباشرة، والتى تتعلق بالاستثمار فى مجالات البحوث وتقليل المخلفات، وما تقوم به الحكومات فى مجال مكافحة الآفات.

ولتأكيد دور وأهمية استخدام المبيدات يكفى أن نذكر أنه فى الولايات المتحدة الأمريكية وحدها كان الفاقد فى الإنتاج الزراعى بسبب الإصابة بالآفات حوالى ٣٤٪ فى الستينات، منها ١٣٪ للحشرات، وفى السبعينات كانت قيمة الفاقد حوالى ١١,١ بليون دولار، وفيما يتعلق بالصحة كان يصاب بالملاريا كمثال حوالى ٣٠٠ مليون إنسان، ويموت نتيجة لهذا المرض الذى ينقله البعوض حوالى ٣ مليون. والآن، وبعد استخدام المبيدات فى مكافحة هذا الناقل الحشرى انخفض عدد المصابين إلى ١٢٠ مليوناً، وبلغ عدد الوفيات مليوناً واحداً فقط، بالرغم من تضاعف عدد السكان فى العالم. ولقد أشار Pimentel عام ١٩٧٣ إلى أن كل دولار ينفق على المبيدات يوفر ٣ دولار فى أمريكا، بينما فى بريطانيا وصلت النسبة ١ : ٦ ويقال الآن إن النسبة بين التكلفة والفائدة من جراء استخدام المبيدات فى البلاد المتقدمة ١ : ٣، بينما فى البلاد النامية ١ : ١,١٥.

ثالثاً: تطور تكنولوجيا استخدام المبيدات

١- تطور اكتشاف المبيدات

من المعروف أن تطور الكيميائيات الخاصة بوقاية النبات ترتبط ارتباطاً وثيقاً بالصناعات الكيميائية بوجه عام، ولكنها تختلف عن غيرها من أوجه التكنولوجيا فى الجامعات ومعاهد البحث العلمى. فالهدف فى الشركات الصناعية ليس تنمية المعلومات العلمية كما فى الجامعات، وإنما إيجاد السبل لزيادة المكاسب والأرباح، ومن ثم ليس من الضرورى أن تكتشف أو تنتج مبيدات جديدة، ولكنها تفعل ذلك الآن بعد أن ثبت لها أن هذا هو أضمن السبل لتنمية رأس المال. وتستمر فى هذا المنهاج، طالما كانت النتائج إيجابية. ويحقق الاستثمار عائداً مقبولاً كما فى صناعات البلاستيك، ومواد الصيدلانيات، والألياف الصناعية وغيرها.

ويمكن القول إن صناعة مبيدات الآفات — وهى كيميائيات على درجة عالية من التخصص والنقاوة بدأت منذ الحرب العالمية الثانية، وقبل ذلك كان الزراع يعتمدون على الكيميائيات غير العضوية مثل: مركبات الكبريت، وزرنيخات الرصاص، وبعض المواد العضوية الطبيعية، مثل: النيكوتين، والبيرثرم، ثم حدثت طفرة كبيرة فى النصف الأخير من القرن التاسع عشر فى مجال علوم الكيمياء العضوية، ابتداء بالاصباغ، ثم مواد الصيدلانيات. ولقد بدأ التفكير فى إمكانية استخدام الكيميائيات العضوية فى مكافحة الآفات وحماية النباتات قبل اندلاع الحرب العالمية الثانية. وفى ذلك الوقت لم يكن المزارع

مستعدا لتحمل نفقات كبيرة لاستخدام هذه المواد، مما جعل الاستمرار فى الكشف عن هذه المواد نوعا من الاستثمار غير المضمون النتائج. وتغيرت الصورة بعد الحرب العالمية الثانية تماما بعد أن ارتفعت أسعار المواد الغذائية بدرجة كبيرة، وارتفع مستوى المعيشة بسرعة مذهلة فى الدول النامية، وأصبحت الزراعة تدر عائدا مجزيا للزراع.

وباكتشاف الـDDT فى سويسرا، والمبيدات الحشرية والفوسفوريا فى ألمانيا، ومبيدات الحشائش من مجموعة الفينوكسى أسيتيك أسيد فى المملكة المتحدة اقتنع المزارعون بأهمية وضرورة استخدام هذه المواد فى مكافحة الآفات. وثبتت إمكانية تقليل تكاليف استخدامها بدرجة كبيرة. ولقد شجع ذلك العديد من الشركات العالمية الكبيرة على استثمار أموالها فى صناعة المبيدات، وزاد بذلك معدل إنتاج المبيدات كما يتضح فى جدول (١).

وهذه الزيادة المضطردة فى إنتاج المبيدات، والتى تضاعفت فى الوقت الحالى عدة مرات، جاءت نتيجة تطور الصناعات البتروكيميائية بعد الحرب، حيث دخل أصحاب هذه المصانع مجال إنتاج وتصنيع المبيدات وغيرها من الكيماويات التى تستخدم فى مكافحة الآفات جدول (٢). وبعد الحرب حددت صناعة المبيدات فلسفة خاصة بتطويرها ونجاحها فيما يلى (المركب المناسب فى المكان المناسب فى الوقت المناسب، وبالثمن المناسب) ولقد أخذت فى الاعتبار لتحقيق ذلك النواحى التكنولوجية، والاقتصادية، والاجتماعية المناسبة.

جدول (١): التطور الكمي لصناعة المبيدات في الفترة من ١٩٤٥ وحتى ١٩٧٥

	تطور صناعة المبيدات (الكمية بالألف طن)				
	١٩٤٥	١٩٥٥	١٩٦٥	١٩٧٠	١٩٧٥
كمية المبيدات	١٠٠	٤٠٠	١٠٠٠	١٥٠٠	١٨٠٠

جدول (٢): التطور التاريخي لاستعمال المبيدات في مكافحة الآفات

السنة	المركب الكيميائي ومكان ظهوره	السنة	المركب الكيميائي ومكان ظهوره
٩٠٠	الزرنيخيت في الصين	١٩٢٥	مركبات الداينيترو
١٦٩٠	الدخان في أوروبا	١٩٣٢	الثيوسينات
١٧٨٧	الصابون في أوروبا	١٩٣٩	اكتشاف خواص الـ D.D.T بواسطة موللر
١٨٠٠	البيرثرينات في القوقاز	١٩٤١	تخليق الـ 2,4-D في أمريكا
١٨٤٥	المركبات الفسفورية غير العضوية في ألمانيا ١٩٤١ في فرنسا الـBHC		
١٨٤٨	مسحوق جذور الديرس في الهمالايا	١٩٤٢	الـBHC في المملكة المتحدة
١٨٥٤	ثاني كبريتوز الكربون كمادة مدخنة في فرنسا	١٩٤٤	الباراثيون في ألمانيا بواسطة شرادار.
١٨٦٧	أخضر باريس في أمريكا.	١٩٤٠	الألدرين — الديلدرين — الأندرين في ١٩٥٠ أمريكا
١٨٦٨	المشتقات البترولية في أمريكا	١٩٤٥	الكلوردين في ألمانيا وأمريكا.
١٨٧٤	تخليق الـ D.D.T بواسطة زيدلر.	١٩٤٧	تطور الكاربامات في سويسرا.
١٨٧٧	غاز حامض الأيدروسيانيك كمدخن.	١٩٥٠	الـEPN (ديبونت أمريكا).
١٨٨٠	مستحضر الجير والكبريت في أمريكا.	١٩٥٢	الملاثيون.
١٨٨٢	مزيج بوردو في فرنسا.	١٩٣٥	الدرين — ديلدرين (شل).
١٨٨٦	المواد الراتنجية لمكافحة القشريات.	١٩٥٨	السيفين (أمريكا).
١٨٩٢	زرنيخات الرصاص في أمريكا.	١٩٦٢	ظهور كتاب الربيع الصامت لراشيل كارسون.
١٩١٨	الكلوروبكرين في فرنسا.	١٩٦٧	ظهور أول مادة هرمونية في أمريكا.
١٩٣٢	بروميد الميثايل في فرنسا.	٧٥-١٩٨٠	البيرثرينات المخلقة.

كما هو ثابت من البيانات الموجودة فى هذا الجدول. وكما يشير التسلسل التاريخى فى مجال مكافحة الآفات يتضح أن استخدام المبيدات الكيميائية بدأ بالولايات المتحدة الأمريكية عام ١٨٦٧ حينما استخدم مركب أخضر باريس الزرنيخى لمكافحة خنفساء الكلورادو، ثم استخدم هذا المبيد مخلوطا مع الكيروسين لمكافحة العديد من الآفات الحشرية. كما استعمل مخلوط بوردو (مركب نحاسى) فى عام ١٨٨٢ كمبيد فطرى. وقد أتاح هذا الاكتشاف الفرصة لظهور العديد من المبيدات الحشرية التى تحتوى على عنصر الكلور. كما ظهرت المبيدات الحشرية ذات الاصل النباتى. وأدت هذه الاكتشافات السريعة والمتلاحقة إلى فتح المجال لاستخدام الكيميائيات ضد الآفات الضارة على نطاق واسع. كما أن إدخال نطاق التطبيق بالطائرات عام ١٩٢٠ قد ساعد كثيرا على التوسع الهائل فى استخدام المبيدات الكيميائية فى المساحات الشاسعة المزروعة، حيث أمكن تغطيتها بكفاءة، وخلال زمن قياسى، بالمقارنة بالوسائل الأرضية.

مع ظهور المبيدات العضوية المصنعة، مثل الـ D.D.T. بعد الحرب العالمية الثانية، زادت الفرصة نحو المزيد من التوسع وتكثيف استخدام طرق المكافحة الكيميائية التى انتشرت بعد ذلك على نطاق تجارى مذهل. وبدأت مرحلة انتشار مصانع المبيدات وآلات التطبيق، وأصبحت هناك قناعة كاملة عن إمكانية وضرورة استخدام هذه المواد فى المزارع، والمنازل، والحدائق، والأسواق. ومع النجاح الأولى الهائل فى تحقيق مكافحة ناجحة ورخص التكاليف أصبحت المبيدات العضوية المخلقة تمثل الوسيلة الرئيسية فى مكافحة الآفات الزراعية.

ولعل ظهور المبيدات الكيميائية كوسيلة ناجحة وفعالة فى مجال المكافحة الزراعية أدى إلى انتشارها لمجابهة آفات المصانع والحشرات المنزلية.

ولا يمكن إغفال الدور الهائل الذى أحدثته المبيدات العضوية المصنعة فى الثورة الزراعية الخضراء التى عمت أجزاء كثيرة من العالم، حيث ساعدت فى القضاء على كثير من الآفات الزراعية، مما أدى إلى ظهور أصناف جديدة من المحاصيل ذات الإنتاجية العالية (مثل القمح، والأرز، والذرة) وغيرها من المحاصيل الغذائية. كما لعبت المبيدات الكيميائية دورا كبيرا فى القضاء على الحشرات الناقلة لمسببات بعض أمراض الإنسان والحيوان. وهنا تجدر الإشارة إلى دور مبيد الـ D.D.T فى القضاء على البعوض الناقل لطفيل الملاريا.

٢- زيادة الاعتماد على المبيدات الكيميائية

أظهرت المبيدات الكيميائية – وبشكل خاص المركبات العضوية المصنعة – كثيرا من المزايا التى لا يمكن إغفالها، حيث أنقذت حياة الإنسان، وقللت معاناته فى مجابهة الأمراض، وزادت من دخله الاقتصادى. وأدى هذا النجاح إلى زيادة الاعتماد على المبيدات الكيميائية كوسيلة حاسمة فى مكافحة الآفات الضارة. وقد انتشر استخدام هذه الكيميائيات فى شتى أنحاء العالم، حيث بلغت كمية المستهلك منها فى الولايات المتحدة الأمريكية حوالى ٣٠ إلى ٥٠٪ من مجموع الاستهلاك العالمى. كما ارتفع إنتاج الولايات المتحدة الأمريكية من المبيدات من حوالى نصف مليون رطل عام ١٩٥٠ إلى حوالى ١٤٠٠ مليون رطل عام ١٩٧٧. وقد حدثت هذه الزيادة الهائلة فى الإنتاج نتيجة لاستخدام مبيدات

الحشائش التى حلت محل الأيدى العاملة والطرق الميكانيكية الأخرى فى هذا المجال، خاصة تلك التى تنتشر فى حقول المحاصيل الزراعية والغابات، وعلى جانب الطرق والجسور والسكك الحديدية.

وتستهلك مكافحة الآفات فى الزراعة حوالى ٦٥٪ من كمية المبيدات العضوية المصنعة والمستخدمة فى جميع المجالات.

وعند دراسة تطور السوق العالمى لصناعة وتسويق المبيدات أظهرت تقرير المنظمات العالمية أن معدل المبيعات من هذه المواد قد بلغ حوالى ٧ بليون دولار عام ١٩٧٣، ثم ارتفعت إلى ١١ بليون دولار عام ١٩٧٩ ووصل حالياً إلى ٣٠ بليون دولار. توزيعها جغرافيا كالآتى جدول (٣):

٣٥٪ أوروبا	٦٪ أفريقيا
٢١٪ أمريكا الشمالية	٢١٪ آسيا
١٥٪ أمريكا الجنوبية	٢٪ أستراليا

وعند دراسة توزيع المبيعات على المحاصيل المختلفة يلاحظ أن ربع المبيعات تتجه نحو محصول القطن والذرة معاً على النحو التالى جدول (٤):

١٣٪ الذرة	٩٪ فول الصويا
١١٪ القطن	٦٪ الخضروات
١١٪ الحبوب	٤٪ الفواكه
١٠٪ الأرز	٣٦٪ الباقى

كما أن توزيع هذه المبيدات وفقا لنوعية الآفات التى تستخدم فى مكافحتها على النحو التالى:

٤٣٪ مبيدات الحشائش.

٣٥٪ مبيدات حشرية.

١٩٪ مبيدات فطرية.

٣٪ ناقلات للأمراض ومبيدات لها علاقة بالصحة وآفات المنازل.

ويختلف توزيع مجاميع المبيدات الكيميائية المختلفة من منطقة جغرافية لأخرى، حيث يلاحظ أن حصة مبيدات الحشائش تتراوح ما بين ٦٥٪ فى أمريكا الشمالية إلى ١٦٪ فى أفريقيا. وتتضح كفاءة النمو فى مناطق ما وراء البحار إلى قدرتها على استخدام منتجات حماية المحصول، وكذا على قدرتها فى تحسين موقفها الغذائى، بالمقارنة بالدول المتقدمة جدول (٥).

المنطقة	النسبة المئوية لمجاميع المبيدات المستخدمة فى المكافحة		
	مبيدات الحشائش	المبيدات الحشرية	المبيدات الفطرية
أوروبا الغربية	٤٧	٢١	٢٧
الولايات المتحدة وكندا	٦٥	٢٨	٦
أفريقيا	١٦	٦٠	١٧

رابعا: خطورة الاستثمار فى صناعة المبيدات

والآن نحاول إلقاء الضوء على خطورة الاستثمار فى مجال المبيدات، فمن المؤكد أن الحصول على مركب جديد يستخدم فى وقاية النباتات يستلزم

وقتا طويلا، وتكاليفا باهظة تبدأ باكتشاف بعض الخواص الإبادية لعنصر معين. وقد يحدث ذلك بالصدفة البحتة، تليها دراسة عن جميع المركبات التى تحتوى على هذا العنصر حتى يمكن تحديد أنسبها وأكثرها فعالية ضد الآفة، وأسهلها تحضيرا وتطويرا من الناحية التجارية، وبعد ذلك يختبر هذا المركب على مدى واسع من المحاصيل المزروعة فى الأجواء المختلفة والبيئات المتباينة، بالإضافة إلى الدراسات المتعلقة بالسمية والسلوك فى البيئة والمخلفات والآثار الجانبية الضارة. والخطوة التالية تتمثل فى إنشاء مصنع صغير لإنتاج كميات صغيرة فى البداية يتم تطويره وزيادة طاقته عاما بعد آخر، تبعا لنجاح المركب فى الأسواق المختلفة.

ويستغرق إنتاج المركب منذ تخليقه على النطاق المعملى حتى تصنيعه وتسويقه تجاريا فترة تتراوح من ١٠-١٥ عاما بتكلفة إجمالية حوالى ٣٠ مليون دولار. ومن الأمور العسيرة فى هذا الاستثمار أن الشركة المنتجة للمركب تلهث وراءه منذ مرحلة التسويق التجارى حتى تعوض ما أنفقته، وتحقيق ربحا مجزيا. وبكل أسف لا تكون أمام الشركة لتحقيق ذلك إلا فترة قصيرة تتراوح من ٥-٧ سنوات، وهى فترة الاحتكار Patent Period، بعدها يمكن لأى شكرة صغيرة أو معمل أن تقوم بتجهيز المركب نفسه، وتصنيعه وطرحه فى الأسواق بأسعار الشركة الأصلية. وقد يحدث ماليس فى الحسبان بمجرد طرح المركب فى الأسواق، مما يؤدى إلى إيقاف إنتاجه وعدم استخدامه، كأن يثبت الباحثون والزراع فشل المركب فى مكافحة الآفة محل الاعتبار، أو ظهور سلالات مقاومة لفعل المركب فى زمن وجيز وبعد مرات قليلة من استخدامه، أو تثبت الدراسات

الخاصة بالسمية قدرة المركب على إحداث أضرار جسيمة وخلوية فى الإنسان أو الحيوان، كالسرطان، أو التشوهات فى العمود الفقرى، أو الطفرات، أو تثبت الدراسات مدى الضرر الشديد الذى يحدثه المركب فىالبيئة النباتية أو التربة والهواء بما يضر بصحة الإنسان، أو قد تتبقى كميات كبيرة من مخلفات المبيد فى المواد الغذائية التى عوملت به مباشرة، أو تلوث بطريقة غير مباشرة، ولا يمكن إزالتها أو التخلص منها، مما يؤدى إلى الأمر بإيقاف استخدام المبيد وما يستتبع ذلك من خسارة فادحة للشركة المنتجة. وهذا فيه الرد الكافى على الذين يتساءلون: "لماذا لا تنتج المبيدات محليا فى مصر والبلاد النامية الأخرى؟" وهنا يمكن القول إن هذه الدول غنية بالكفاءات العلمية والتطبيقية الكفيلة بنجاح أى مركب جديد، وبها من المعامل ما يمكنها من تخليق العديد من المركبات الجديدة، ولكن لخطورة هذا النوع من الاستثمار نجد العديد من مصانع تجهيز المبيدات فى هذه الدول، ولكن لا توجد مصانع لتصنيع المواد الخام من البداية حتى التسويق التجارى.

ومن الإنصاف القول إنه فى بداية ازدهار صناعة المبيدات خلال أعوام ١٩٤٠-١٩٦٠ لم يكن الاستثمار فى هذا المجال محفوفا بالمخاطر بنفس الدرجة الموجود عليها الآن، فلم تكن تحتاج لوقت طويل فى مرحلة التخليق المعملى حتى التسويق التجارى، لأن الهدف فى ذلك الوقت كان القضاء على الآفة، بصرف النظر عن أية اعتبارات أخرى، فاستخدمت المواد غير العضوية الشديدة، السمية، مثل: مركبات الزرنيخ، والرصاص وغيرها، وكذلك المواد العضوية الكلورينية التى أوقف استخدامها فى الوقت الحالى بعدما ثبت ضررها

الشديد بصحة الإنسان والبيئة التي يعيش فيها، كما لم تكن هناك قواعد أو قيود منظمة لاستخدام المبيدات فى ذلك الوقت، خاصة ما يتعلق بالسمية المزمنة على المدى الطويل، وتلك الخاصة بسلوك المخلفات.

خامسا: الاعتبارات الواجب مراعاتها لاتخاذ قرار استخدام المبيدات فى مكافحة الآفات

فى الوقت الراهن زاد الاعتقاد، بل الإيمان، بضرورة استخدام المبيدات لزيادة إنتاج الغذاء، وحماية صحة الإنسان والحيوان، والحفاظ على الغابات، وتحسين ظروف الحياة بشكل عام. وللحقيقة.. فإن المبيدات لها جوانبها الإيجابية التى تحقق الأهداف السابقة كلها أو بعضا منها .. ومع ذلك. تحدث هذه الكيمياثيات بعض الآثار الجانبية غير المرغوبة، مثل: التأثير الضار على البيئة وصحة الإنسان والحيوان، بالإضافة إلى التأثيرات التى تظهر على المدى الطويل، والتى قد يصعب حلها.

ومن المعروف أن المبيدات المستخدمة عبارة عن مواد كيميائية سامة. ورغم تباين سمية المركبات، إلا أنه لا يوجد مبيد كيميائى واحد يمكن اعتباره غير ضار. ومن الصعوبة إيجاد توازن بين المنافع Benefits، والمخاطر Risks، من جانب آخر، فلكل من هذه الجوانب اعتباراتها؛ ولذا يصعب اتخاذ القرار وسط هذه الظروف البالغة التعقيد. ويبقى الحل دائما فى اتخاذ القرار الحاسم المدروس مع محاولة تحقيق التوازن بين المنافع والمخاطر.

وفيما يلى أهم الاعتبارات المحددة لاتخاذ القرار

١- الاعتبارات الاقتصادية Economic Considerations

يدعم أهمية وضرورة استخدام المبيدات فى مكافحة الآفات ارتفاع نوعية وكمية الغذاء الناتج من المحاصيل المختلفة بعد استخدام هذه الكيمياثيات، حيث لوحظ تضاعف إنتاج البطاطس بعد التوسع فى استخدام المبيدات، ولو أن استنباط الأصناف الجديدة يلعب دورا فى هذه الزيادة، إلا أن الفضل الأكبر نسب إلى مكافحة نطاطات البطاطس، وخنفساء الكلورادو، وأمراض البطاطس فى ذلك الوقت. وفى الولايات المتحدة الأمريكية أدت مكافحة دودة جذور وظهور مبيدات الحشائش الفعالة إلى إحداث ثورة فى إنتاج الذرة كما ونوعا. كما أدت مكافحة آفات القطن والدخان والموالح والفواكه المتساقطة الأوراق إلى زيادة الإنتاج، وخفض تكلفة الوحدة الإنتاجية. وعموما.. فقد أوضحت تقديرات الولايات المتحدة الأمريكية فى مجال الزراعة أن عائد المنصرف بما قيمته دولار واحد - من المبيدات يبلغ حوالى ١-١٠ دولار، ويختلف هذا العائد باختلاف الظروف. وقد أشار Pimentel عام (١٩٧٣) أن كل دولار يصرف فى المبيدات يعطى عائدا يصل إلى حوالى ٣ دولارات، بينما أوضح Heady عام (١٩٦٨) أن هذا العائد يصل إلى ٤ دولارات مع استخدام نظم الحاسب الآلى.

وقد قامت منظمة الصحة العالمية (WHO) بإجراء بعض الدراسات عن العائد الاقتصادى للمبيدات، وذلك أثناء جهودها لاستئصال الملاريا؛ ووصلت إلى

تحديد عدد الأيام التى يعانى منها البشر من هذا المرض، وأطلقت عليها أيام المرض، ثم أدخلتها فى معادلة لحساب أيام العمل خلال برامج استئصال المرض.

وهناك بعض الحقائق التى تقلل من التأثير الاقتصادى الإيجابى، فقد لوحظ مثلا ظهور العناكب الحمراء – كمشكلة خطيرة – عقب استخدام الـ DDT لمكافحة فراشة التفاح. كما أن أمراض الأوراق لم تظهر كمشكلة لمزارعى التفاح إلا بعد استخدام المبيدات الحديثة. وقد ارتفعت نسبة تكلفة المبيدات الكيميائية فى الإنتاج الزراعى فى الولايات المتحدة الأمريكية من ١٪ عام ١٩٥٥ إلى ٤,٦٪ فى عام ١٩٦٨.

٢- الاعتبارات الصحية Health Considerations

علاقة المبيدات بصحة الإنسان لها جانبان إحداهما إيجابى، والآخر سلبى. وتعتبر جميع المبيدات – وبدون استثناء – مركبات سامة للإنسان والحيوان، وإن تفاوتت درجات السمية بشكل نسبى. وقد تمت دراسة مستوى سمية هذه الكيميائيات على عدد محدود من حيوانات التجارب. وتبنى معظم التوقعات على التجارب التى تجرى على الفئران وبعض أنواع الحيوانات الأخرى فى المعمل. وتستخدم هذه الدراسات كدليل على مدى خطورة سميتها للإنسان والحيوان. ورغم وجود كثير من أوجه التشابه بين حيوانات التجارب والإنسان، إلا أنه توجد بعض الاختلافات الهامة بينهما، خاصة فى عمليات التمثيل. وإذا كانت التأثيرات المباشرة هى الهدف، فإن الأمر يبدو فى غاية البساطة، ولكن ليس هذا هو المقصود. وتتناول الطرق الحديثة للاختبارات

تعريض الإنسان للكيميائيات الشائعة والحديثة عن طريق الغذاء والهواء المستنشق والماء، ودراسة تأثير التعرض لهذه الكيميائيات على المدى الطويل. وقد أظهرت الدراسات الحديثة فى هذا المجال المزمن لمخلفات الزئبق على المستهلك، وانتقال التأثير إلى أبنائه من بعده، وكذا ثبت تاثير مركب (DES) Diethylstilbestrol على حدوث سرطان المهبل لإناث الجيل التالى بعد تعريض جيل الآباء لهذا المركب، وأيضا ظهور بعض تأثيرات التشوه الخلقى لمركب Thalidamide.

ونحن هنا نشير إلى أهمية التحفظ والحذر فى هذه الاختبارات التى تؤثر على حياة الإنسان.

ومازالت الإحصائيات والبيانات المرتبطة بتاثير المبيدات على الصحة العامة غير مخيفة، بالمقارنة بالتعداد الكلى، كما أن الأمراض الناشئة عن المبيدات ليست هى المشكلة الرئيسية، ولكن تكمن الخطورة فى الأمراض التى تصيب العاملين فى مصانع تجهيز مستحضرات المبيدات، وكذلك القائمين بالتطبيق الميدانى، والعاملين فى الحقول المعاملة والملوثة. كما قد تقع أهمية المبيدات بالنسبة للصحة العامة فى حالات الانتحار وحوادث التسمم العرضى، خاصة بالنسبة للأطفال، وجميعها حالات إهمال لا تسجل تحت قسم الإضرار بالصحة.

ولعل أكثر الأمور خطورة هى ثبات متبقيات بعض المبيدات فى الأنسجة الدهنية لجسم الإنسان، مثل: الـ DDT، والديليدرين، والهيتاكلور أيبوكسيد، وإمكانية إفراز هذه المركبات ونواتج تمثيلها فى لبن الأم بمستوى عال عن الحد

الآمن المسموح بتواجده، وذلك رغم أن مستويات التعرض لهذه المبيدات قد تكون غير ضارة.

وحتى الآن لا يوجد وضوح كامل عن مدى تأثير المبيدات المستخدمة فى إحداث السرطان، أو التشوهات الخلقية عند مستويات التعرض فى الغذاء أو البيئة، أو مدى تأثيرها غير المرغوب على الحساسية Allergenic. وقد تحدث مثل هذه التأثيرات على نسبة بسيطة من التعداد البشرى، ومع ذلك فهى تقبل العديد من التفسيرات. فقد أصيب البعض بالربو فى وجود مركب الدايكلورفوس الشديد السمية والتطاير، كما أصيب البعض الآخر بالصداع نتيجة للتعرض لمبيد الـ DDT: وقد تسبب بعض المبيدات الفطرية والحشائشية مشاكل لجلد الإنسان.

وتظهر الآثار السلبية على صحة الإنسان نتيجة استخدالم المبيدات بأسلوب غير واع فى الدول النامية، وعلى الجانب الآخر.. لا يمكن إغفال مدى تأثير اكتشاف المضادات الحيوية على الصحة، ودور المبيدات الحشائشية (الترای أزين) فى زيادة إنتاج الذرة، ودور الـد.د.ت. فى خفض تعداد الحشرات الناقلة لأمراض الإنسان، حيث أصبحت الملاريا من الأمراض القليلة الانتشار، كما إنعدم وجود مرض الحمى الصفراء فى دول العالم المتقدم. وهناك ملايين البشر فى الدول النامية بقارات آسيا وأفريقيا وأمريكا اللاتينية تتمتع بصحة جيدة، وتدين بالفضل لمركب الـ DDT وتستخدم المبيدات على نطاق واسع فى أمريكا الشمالية للقضاء على البعوض، الأمر الذى أدى إلى انخفاض كبير فى مستوى حدوث المرض داخل المناطق العاملة. ومن هنا تصعب المفاضلة كميا بين المنافع والمخاطر من جراء استخدام المبيدات.

٣- الاعتبارات الجمالية Aesthetic Considerations

رغم صعوبة اتخاذ قرار المبيدات لأسباب صحية أو اقتصادية، فإن المنافع والمخاطر تكون قاصرة إذا كان الغرض المحدد للاستخدام هو الاعتبار الجمالى فقط. فقد يهتم البعض بوجود منطقة حشائش خضراء، أو منطقة عشبية للجولف، بينما يرى البعض الآخر أنه يمكن الحصول على المياه من باطن الأرض فى هذه المناطق، أى أن التناقض فى نوع المبيد المستخدم لتحقيق الهدف المطلوب يعتمد أساسا على الرؤية الفردية.

وقد تعطى الاعتبارات الجمالية إلى حد ما معايير اقتصادية. وعلى سبيل المثال.. فإن تكلفة إحلال أشجار الدردار Elm trees التى يصل عمرها إلى ٥٠ عاما قد تزيد عن تكلفة إزالتها. ولعل الحفاظ على الأشجار للنواحي الجمالية، أو بغرض التظليل قد يكون أكثر اقتصادية من استخدام المبيدات الباهظة التكاليف لحقن هذه الأشجار، منعا للمرض الذى يصيب هذه الأشجار، أو لإبادة خنافس القلف التى تنقل هذا المرض، كما أنها أفضل من ترك هذه الأشجار تموت، ثم تتم إزالتها وتتساقط أوراق أشجار الظل عدة سنوات متتالية نتيجة لتعرضها للإصابة بفراشة الغجر *Gypsy moth* التى تؤدى إلى موت هذه الأشجار فى النهاية. ومن المفيد فى هذه الحالة استخدام مبيدات قليلة التكاليف نسبيا لمكافحة هذه الحشرة، وهى عملية أكثر اقتصادية من ترك هذه الأشجار لتموت فى النهاية.

٤- الاعتبارات السياسية Political Considerations

رغم أن المبيدات تعتبر من أهم عناصر النظام الإنتاجى فى الدول المتقدمة، إلا أنها ذات تفاعلات إيجابية وسلبية على البشر، ولذا يقال إنها ذات أهداف وأبعاد سياسية. وقد أشار سير ونستون تشرشل إلى الدور الذى لعبه الـ DDT فى وقف الموجة الوبائية لحمى التيفود التى تعرضت لها قواته عام ١٩٤٤، حيث إنها المسحوق الإعجازى Miraculous DDT powder. وبعد عشرين عاما أشارت Carson إلى الـ DDT بأنه إكسير الموت Elixir of Death.

وينقسم الرأى السياسى لاستخدام المبيدات إلى معسكرين، حيث تعتمد درجة نشاط كل معسكر على الوسائل المتاحة لديه لإقناع الرأى العام. وعموما.. فإن رجال الزراعة والغابات ومسئولى مصانع المبيدات يؤيدون استمرار استخدام المبيدات، وأحيانا يطالبون بزيادة معدل الاستخدام، ويعتمدون فى ذلك على العائد الذى تحققه هذه الصناعة المتطورة، وفى قدرة هذه المواد على حفظ الغابات، وعلى زيادة الإنتاج الغذائي. وعلى الجانب الآخر يقف المعسكر الآخر الذى ينادى بوقف استخدام المبيدات، والذى يتمثل فى منظمات البيئة وجميع الهيئات المعنية بالقضاء على التلوث أينما كان. وتنادى هذه الجماعة بإمكانية الحصول على الغذاء الكافى دون المبيدات، حتى لو كانت كمية الغذاء أقل منها فى حالة استخدام هذه السموم، إلا أنها تظل عند مستوى الكفاية، حيث تشير الإحصائيات إلى أن المبيدات، خاصة الثابتة: مثل الـ DDT وغيره من المركبات الأخرى، وكذا الكيميائيات التى لا تتحلل بيولوجيا، قد أحدثت ضررا

بالغا فى حياتنا الطبيعية، وأن استمرار استخدامها هو عملية إفساد للبيئة. ولعل المعارضين لاستخدام المبيدات يبرزون دائما بعض الحقائق عن مخاطرها تجاه الصحة العامة، كما أن إمكانية ظهور التأثيرات السرطانية والتشوهات الخلقية أمر وارد، ولا يمكن تجاهله، ولذا فإن آراءهم قد تجد صدى لدى العاملين فى ميدان الطب والصحة العامة، وبين المثقفين والبسطاء أيضا، ومع ذلك.. فقد تواجه هذه الآراء بمعارضة أمام بعض الحقائق، منها ندرة حدوث هذه المخاطر فى الولايات المتحدة الأمريكية. وعموما. فإن الحاجة للتوسع فى استخدام المبيدات للوقاية من الأمراض لم تعد أمرا واردا، ولو أن منظمة الصحة العالمية مازالت تؤيد التوسع فى برامج استخدام المبيدات فى معركتها الضارية ضد ناقلات مسببات الأمراض التى تسود العالم.

وعموما.. فإن السياسة تتدخل فى مجال استخدام المبيدات، سواء على المستوى المحلى أم الإقليمى أم العالمى. فمثلا استخدمت مسقطات الأوراق فى فيتنام لقتل الخضرة، وإجبار المقاتلين على التسليم، بدلا من استخدامها لمكافحة الحشائش على الطرق السريعة، كما انخفضت مشكلة الأمراض التى ينقلها البعوض نتيجة لمجابهته فى أماكن التوالد. وفى دول أخرى مازالت الوسائل البيولوجية فعالة لمكافحة معظم الآفات الضارة. ومن هنا فإن المعضلة السياسية تمثل الاعتبار الأول فى اتخاذ القرار.

وقد تستخدم المبيدات كسلعة استراتيجية للضغط على الحكومات من قبل الدول التى تحتكر صناعتها، وتتساوى فى ذلك مع استراتيجيات إمداد الدول بالسلاح والمال.

٥- الاعتبارات البيئية Environmental Considerations

عرف قاموس Webster البيئة بأنها عبارة عن معقد للعوامل المناخية والأرضية والحيوية التى تتفاعل مع الكائن الحى أو المجتمع البيئى، وتحدد شكله وحياته وبقاءه. وحقيقة فإن المبيدات قد تمكنت من غزو كل جزء على سطح الكرة الأرضية. ويكفى للتدليل على ذلك أن نذكر أنه تم استهلاك أكثر من ٢ مليون رطل من المبيدات عام ١٩٧٥، وبعضها كان ذا سمية ملحوظة على مدى واسع من الكائنات الحية، وبالتالى لا يمكن لأى فرد تجاهل التأثيرات التى يمكن أن تحدث فى البيئة.

وعلى الرغم من استخدام المبيدات منذ عشرات السنين، إلا أن تأثيراتها البيئية لم تكن محل دراسة أو اهتمام إلا فى السنوات الأخيرة لسببين رئيسيين، الأول: أن عدد المبيدات المستخدمة كان محدودا، والثاني: قلة كمية المبيدات المستخدمة، علما بأنها كانت على درجة عالية من الخطورة (الزرنيخات – الفلوريدات – مركبات الزئبق)، بالمقارنة بالمبيدات المستعملة حاليا.

وقد اختلف موقف المبيدات منذ ظهورها حتى الآن من حيث زيادة عددها، واتساع نطاق استخداماتها. فقد تطورت مبيدات الحشائش التى يمكن استخدامها لمكافحة أمراض المجموع الخضرى والثمار ولمكافحة الطحالب، والنيماتودا، والحشرات. وبعضها يتميز بتخصص التأثير، والبعض الأخر يتصف بقدرته على قتل مدى واسع من أنواع النباتات والحيوانات (عدم التخصص)، بالإضافة إلى ظهور مبيدات التواقع Molluscides، والطيور Avicides،

والقوارض Rodenticides. ومن هنا فإن بيئتنا قد تعرضت لقذائف هائلة من هذا الكم الرهيب من المبيدات السامة.

ويمكن القول إن معظم التكوينات البيئية تتركز حول نظام بيئى غابى، وبالتأكيد تأتى معظم الوثائق التى تظهر تأثير المبيدات على الكائنات الحية غير المستهدفة من هذه المجتمعات. وقد يكون هذا خطأ جسيما، حيث يتحيز معظم علماء البيئة المهتمين بدراسة هذه التأثيرات فى اختيار المجتمعات الحية مجال الدراسة. وعلى العكس من ذلك .. يهتم معظم المشتغلين بنظم المحاصيل بتقدير التأثير على الأنواع المستهدفة. ويؤخذ فى الاعتبار أحيانا التأثيرات الجانبية على الكائنات الحية غير المستهدفة، وخاصة فى السنوات الأخيرة.

ولقد تركزت معظم المشاكل البيئية المرتبطة بالمبيدات حول الـ DDT وغيره من المبيدات الكلورونية العضوية التى تتصف بالثبات. وتؤدى هذه الكيميائيات أحيانا إلى قتل الأسماك عند استخدامها فى المناطق المائية، كما أن تركيزاتها فى بعض الطيور الجارحة (المفترسة) قد تزيد بدرجة تكفى للتأثير على معدل تكاثرها ومدى اكتمال نمو صغارها. وإلى الآن لا توجد نتائج وبيانات دقيقة فى هذا الصدد، ولسوء الحظ فإن معظم النتائج تتناقض فيما بينها.

وحتى عام ١٩٧٠، فإن كثيرا من طرق التحليل الكيميائى لتقدير مستوى الـ DDT ونواتج تمثيله لم يكن بالدقة الكافية، وبالتالى فشلت مثل هذه الطرق فى تقدير مدى تلوث البيئة بهذه المركبات. وقد توقف حديثا استخدام الـ DDT والمركبات القريبة له فى كثير من دول العالم. ولم يحدد التأثير البيئى

الخطير على المدى الطويل لكثير من المبيدات ماعدا مركبات الزئبق التى يرجع معظم التلوث البيئى بها إلى استخدامها فى مكافحة الآفات.

وتنحصر المشكلة فى هذه الدراسة إلى تعريف وتحديد البيئة النموذجية، وفى تقدير ما يمكن إبرازه بشكل معنوى أولاً، ثم تقدير تأثيره ثانيا. فمثلا.. من المعروف أن استخدام مبيد مثل الفينيتروثيون على مساحة ٥ ملايين فدان من الغابات سوف يؤدى إلى إبادة عديد من الحشرات وبعض الطيور، ومن المحتمل أن يقضى على الأسماك. وسوف يستعيد النوع المستهدف من الآفات – وهو دودة الصنوبر – مستواه العددى بعد عدة أشهر. وقد لوحظ موت حوالى ١٩٧٥ مليون طائر عند معاملة ١٥ مليون فدان من الغابات فى مقاطعتى نيوبرنسيوك، وكويبك بكندا، وذلك عند مكافحة دودة الصنوبر. وقد أوضحت النتائج فى السنوات السابقة تباين مستوى تأثر الأنواع المختلفة. وتظهر نتائج الحصر قبل وبعد المعاملة اختلافات واضحة فى بعض الحالات، ولكن عند أخذ المجموع فى الاعتبار تصل هذه الاختلافات إلى أقل من طائر واحد/فدان. ولنا أن نتعجب كيف أن حماية الغابات باستخدام المبيدات قد تكون – من الوجهة البيئية – أمراً غير مرغوب فيه. نتيجة لاختلال تعداد سكانها من الطيور والحيوانات.

وقد لفت Lord عام (١٩٤٩) الأنظار إلى الدور الذى تلعبه الحشرات النافعة فى البيئة الزراعية، وليس هناك شك فى أن المبيدات الحديثة تحدث خللاً رهيبا فى التوازن الطبيعى بين الآفات وأعدائها الحيوية، ولا يتفق الخبراء تماما مع هذا الرأى. والبعض يؤيد استيراد وأقلمة الطفيليات والمفترسات لتقليل مشاكل الآفات، وهو الرأى المرجح، بينما يناصر ويؤيد علماء البيئة أهمية تنوع

واختلاف الأنواع كشرط أساسى لثبات المجتمعات. ولذا فقد وضعوا بعض الخطوط الإرشادية لتعداد الأنواع، وذلك لتحديد تركيب المجتمع الثابت. ويظهر هذا التركيب فى كندا والولايات المتحدة الأمريكية، ويرجع ذلك إلى استخدام نسبة ضئيلة من مساحة الأرض للإنتاج الزراعى.

وحتى الآن لم تحدد بوضوح الاعتبارات البيئية المتعلقة بتسجيل وتداول المبيدات. ولعل الاستخدام غير الرشيد للمبيد قد أحدث بعض المظاهر البيئية المؤقتة غير المرغوبة. ويجب أن نتذكر دائما أن الطبيعة ليست ساكنة أو مستقرة، وأن الحفاظ على التوازن الطبيعى هو الصراع الدائم والأزلى الذى لا ينتهي بين المجتمعات الحية. وهناك حقيقة مؤكدة تتمثل فى إن المبيدات قد أضافت عنصر آخر في هذا الصراع؛ مما أدى إلى قلب التوازن مؤقتا. ويمكن القول إن أى تغير يبدو سيئا، وذلك إذا سلمنا بأن التطور قد وصل إلى مرحلته المثالية. والبيئة التى أضيرت فى السنوات السابقة لا يمكن إرجاعها لحالة التوازن الأولى فى زمن قصير، ولكنها تحتاج لمجهودات مضيئة خلال مدد طويلة تماثل أضعاف الفترة التي حدث خلالها التلوث.

٦- الاعتبارات النفسية Psychological Considerations

قد تكون لاستعمال المبيدات آثار نفسية إيجابية أو سلبية. فهناك بعض التحذيرات التى تشير إلى خطورة هذه المركبات على الطبيعة والإنسان، وبالتالى يلزم تجنبها. ولتأكيد هذا الشعور فقد عمد البعض إلى النصح بشراء الغذاء الذى أطلق عليه الغذاء الطبيعى. وغالباً ما تعرض المنتجات الغذائية التى تحوى بقايا

المبيدات ويفاضل بينها وبين المنتجات الجذابة الخالية منها فى المحال الكبرى. ويفضل الناس هذه المنتجات عن مثيلتها التى تحوى أثاراً للمبيدات بالرغم من غلو ثمنها.

وهناك رد فعل آخر مختلف .. فوجود الديدان الخضراء بالسلطة أو الخنافس فى علب الطماطم المحفوظة أو يرقات ذات الجناحين فى معلبات التفاح يؤدى إلى عدم شراء وتناول هذه الأغذية، بينما تؤدى المبيدات إلى التخلص من هذه الظواهر، مع إعطاء شعور بالرضا بالرغم من احتمالات حدوث الضرر. وهى تشبه فى ذلك المعالجة الطبية الشكلية والنفسية لمن يلفظ أنفاسه الأخيرة دون أمل.

٧- الاعتبارات الأخلاقية Moral Considerations

ليس سرا أننا نعيش فى عالم يعانى من الجوع ونقص الغذاء. وتختلف درجة الجوع من منطقة لأخرى. ويمكن القول إن ثلث مجموع البشر فى العالم يتجه إلى حجرات النوم أو إلى الراحة وهو يعانى من الجوع. وتعمل الأمم المتحدة من خلال منظمتها الخاصة بالأغذية والزراعة (FAO) على حل مشكلة الجوع فى العالم، وهى تمتلك مراكز بحثية فى مناطق متفرقة من العالم بغرض تحسين إنتاج الغذاء، وذلك من خلال استنباط بعض الأصناف ذات الغلة الإنتاجية العالية، وكذا تحسين عمليات الإنتاج. ورغم الثروة الخضراء التى تزيد من إنتاج الغذاء، إلا أن الفجوة مازالت واسعة بين الإنتاج والاحتياجات، نظرا للزيادة الرهيبة فى تعداد السكان.

وفى ظل هذا الصراع والتنافس تلعب المبيدات دورا هاما. وقد احتل مبيد الـ DDT مرتبة عالية فى هذا الخصوص، حيث نجا ملايين البشر من وطأة الأمراض بعد اكتشافه وقضائه على معظم الحشرات الناقلة للأمراض. وقد انخفضت حدة مرض الملاريا والتيفوس، والطاعون، والحمى الصفراء بعد استخدام الـ DDT، حيث نجا كثير من الأطفال من الموت المحقق، كما طال عمر ملايين البشر، خاصة فى القارات ذات الكثافة السكانية العالية، مثل قارات آسيا، وأفريقيا، وأمريكا اللاتينية.

ولقد لعبت المبيدات دوراً هائلاً فى تحسين الإنتاج الزراعى. فهناك كثير من الحالات الموثقة التى تشير إلى زيادة إنتاج المحصول نتيجة مكافحة الحشائش والحشرات والأمراض والطيور والقوارض باستخدام المبيدات. وهناك حقيقة تشير إلى أن معظم محاصيلنا الغذائية ضعيفة بيولوجيا، بحيث لا يمكنها المنافسة فى الظروف البيئية الطبيعية دون إضافة مخصبات أو وقايتها من الآفات، وتختار معظم المحاصيل التى تمثل العمود الفقرى لإمدادنا الغذائى لإنتاجيتها العالية، ولمظهرها الجذاب، وقيمتها الغذائية. أما قدرتها البقائية تحت الظروف المغايرة، فتأتى فى المرتبة الثانية. وقد استخدمت الثورة الخضراء أصنافا يعتمد إنتاجها العالى على استخدام المبيدات لمكافحة الأمراض والحشرات والحشائش ويعتبر الأرز أهم نبات غذائى عالمى. ويتعرض للإصابة بحوالى ٧٠ نوعا من الحشرات، منهم حوالى ٢٠ نوعا تعتبر آفات خطيرة فى معظم مناطق إنتاج الأرز بالعالم، وتدخل مكافحة الآفات كجزء من العملية الإنتاجية فى برامج انتخاب الأصناف، ولذا تفقد الأصناف المختارة قدرتها على مجابهة

الآفات في غياب المبيدات، ومن هنا اتجهت الأنظار الآن لانتخاب أصناف مقاومة لبعض الآفات. وقد كان معدل نجاح استنباط هذه الأصناف الجديدة أعلى في حالة الأصناف المقاومة للأمراض، بالمقارنة بمثيلتها المقاومة للحشرات.

ويختلف العائد الأخلاقي من استخدام المبيدات تبعاً لمدى الاقتناع الشخصي، حيث أدى دورها في تحسين الصحة العامة إلى زيادة تعداد البشر في العالم، بحيث أصبحت هذه الزيادة أكبر من الغذاء المتاح. كما يواجه استخدامنا للمبيدات بهدف زيادة الإنتاج الغذائي بصعوبة أخرى وهي زيادة تعداد السكان. وقد يؤدي اعتمادنا على المبيدات إلى وجود إحساس خادع بالأمان، ذلك أنه في غياب المبيدات قد تواجه هذه المزروعات بتدمير كامل. ولذا.. فإنه من الضروري خفض الزيادة في تعداد سكان العالم، حتى يمكن أن نجد الطعام الكافي لكل فم. ويغالي البعض في إمكانية إيقاف استخدام المبيدات في مجال الصحة العامة، أو التخلص من دور ومساهمة هذه الكيميائيات في غذاء الإنسان ولعل الاقتراح الأخير أكثر قبولاً.

٨- اعتبارات الأمان Safety Considerations

تمت مناقشة عناصر الأمان لصحة الإنسان في الجزء الخاص بالاعتبارات الصحية. ونتعرض هنا إلى نقطتين رئيسيتين هما: أمان الطرق السريعة، والحرائق. فوجود الخضرة في الطرق السريعة أمر هام للغاية، كما أن إزالة النموات الخضرية عند تقاطع الطرق وعند العلامات المميزة لها يضفي جوا من الأمان لسائقي السيارات. وينطبق ذلك على السكك الحديدية، حيث إن

وضوح الرؤية فى التقاطعات، وخاصة غير المحمية بحواجز أو إشارات ضوئية، يساعد على الأمان. وفى الجانب الآخر قد يؤدى وجود الحشائش على جانبى الطرق أو بين خطوط السكك الحديدية إلى إشعال الحرائق، إما نتيجة لجفاف الحشائش وسهولة اشتعالها بفعل الشرارة الناتجة من احتكاك العجلات بقضبان السكك الحديدية، أو نتيجة قذف أحد الركاب أو أحد العابرين لسيجارة مشتعلة، دون أكتراث ومن هنا تكمن أهمية مكافحة الحشائش. والسؤال المطروح هو: أى الوسائل يمكن أن تحقق هذه الغاية؟ وقد يكون تقطيع الحشائش وإزالتها بالوسائل الميكانيكية أمراً ممكناً، ولكنه أكثر تكلفة من استخدام المبيدات الحشائشية. وتعتبر حرائق الغابات أمراً بالغ الخطورة. وقد يرجع ذلك إلى تساقط الأوراق طبيعيا، أو بفعل الحشرات. وتعتبر حشرة براعم الصنوبر من أهم الحشرات المسببة لذلك، أو نتيجة لموت الأشجار .. ولذا يلزم استخدام المبيدات للقضاء على هذه الحشرات، كما يجب الاستمرار فى استخدام مبيدات الحشائش تجنباً لانتشار الحرائق.

سادساً: نبذة مختصرة عن تاريخ استخدام المبيدات فى مصر

إن تاريخ استعمال المبيدات فى مصر يعتبر نموذجا فريدا لمدى الالتجاء للمبيدات كسلاح أساسى فى مكافحة الآفات بزيادة مضطردة عاما بعد عام. فحتى عام ١٩٥٠ كانت كل المساحة المعاملة لا تتعدى ٢٠٣,٠٠٠ فدان فقفزت إلى ٣,٠١٥,٠٠٠ فدان عام ١٩٦١، ثم إلى ٦,٤٧,٠٠٠ فدان عام ١٩٧١. ويزيد هذا الرقم قليلاً الآن. ويلاحظ أن ٧٠٪ من احتياجات مصر من المبيدات تتجه لمكافحة آفات القطن، والباقى على آفات الخضر والفاكهة، بينما أوقف

استخدام المبيدات لمكافحة ثاقبات الذرة نتيجة لنجاح مكافحتها عن طريق تفادى الإصابة بتعديل ميعاد زراعة الذرة. ومنذ عام ١٩٥٦ حتى ١٩٦١ كانت مكافحة آفات القطن تعتمد على التوكسافين ٦٠٪، وذلك بعد أن كانت المعاملة فى الخمسينات تعتمد على التعفير بالكوتن دست، والكبريت ٤٠٪، والDDT ١٠٪، والـBHC ٢٥٪، ثم حدثت الكارثة عام ١٩٦١ حينما فشل التوكسافين ضد دودة ورق القطن بعدما اكتسبت صفة المقاومة العالية من تكرار استخدام المركب بدون خطة مدروسة. وتم إدخال المركب الفوسفورى (الدبتركس) على عجل لإنقاذ ما يمكن إنقاذه من محصول القطن، وتلا ذلك استخدام المبيد الكاراباماتى (السيفين). وسرعان ما تكونت سلالات من الحشرة مقاومة لفعل المجموعات الثلاث: الكلورينية، والفوسفورية، والكاربامات. ومازلنا نعانى من هذه الظاهرة حتى الآن، مما دعا العلماء إلى استخدام مخاليط المبيدات مع بعضها وتقويتها المنشطات. وعادت الكرة مرة أخرى، وكونت الحشرة سلالات مقاومة للمخاليط. وفى عام ١٩٦٥ تم إدخال المركب الفوسفورى الجهازى (النوفاكرون)، أو (الأزودرين)، ثم خلط الأندرين بالبدرين. ولم تدم فعالية هذه المركبات أكثر من ٣-٤ سنوات عندما استخدم النوفاكرون لمكافحة جميع الآفات على جميع المحاصيل، وبذلك تأكد العلماء من خطورة الإسراف فى استخدام المبيد الواحد لعدة سنوات. وأوقف النوفاكرون بعدما فقد فاعليته تماماً فى مصر، وهذا يوضح مدى خطورة الاستثمار فى مجال المبيدات.

وفى عام ١٩٧٢ أدخلت وزارة الزراعة المصرية المبيد الفوسفورى (الدورسبان) جنبا إلى جنب مع المبيدات الفوسفورية (الفوسفيل) والسيولين،

والسترولين، نتيجة لظهور المقاومة لمعظم المبيدات التى كانت موجودة آنذاك، وبعدما ظهرت المقاومة، وقلت فاعلية هذه المركبات أدخل (التمارون) منفرداً ومخلوطاً مع (الجواتثيون)، ثم (الجاردونا)، وبعده المركب الكارباماتى (اللانيت) وابتداء من عام ١٩٧٧ تم إدخال مجموعة البيرثرينات المصنعة، وكذلك خلط الدورسبان بأحد منظمات النمو الحشرية (الديميلين). ومن حسن الحظ أن تعداد الآفات، خاصة دودة ورق القطن وديدان اللوز، انخفض منذ إدخال هذه المركبات بدرجة كبيرة، بحيث أصبحت لا تمثل أى مشكلة على إنتاجية القطن. ومما يؤسف له أن استخدام المبيدات بجميع أنواعها الفوسفورية والكارباماتت، والبيرثرينات، ومنظمات النمو ظل بنفس المعدل مع إجراء الرش الدورى فى ميعاد محدد وثابت، بصرف النظر عن الحد الحرج للإصابة من منطق أن مكافحة ديدان اللوز عملية وقائية، وهو أمر يدعو لإعادة النظر فيه.

الباب الثالث

المواد الكيماوية التى تستخدم فى مكافحة الآفات الحشرية

الباب الثالث

المواد الكيماوية التى تستخدم فى مكافحة الآفات الحشرية

Insecticides

الفصل الأول

تقسيم المبيدات الحشرية

يمكن تقسيمها على أسس ثلاثة :

١- على أساس طريقة دخولها جسم الحشرة. Mode of Entery

٢- على أساس تركيبها الكيماوى ومصدرها Chemical Structure and Sources.

٣- على أساس طريقة ونوع تأثيرها السام. Mode of Action

أولا: تقسيم المبيدات الحشرية على أساس طريقة دخولها جسم الحشرة

وتنقسم على هذا الأساس إلى الأقسام الآتية :

١- سموم معدية Stomach Poisons

وهى تلك المركبات التى تقتل الحشرات بعد ابتلاعها وامتصاصها عن طريق القناة الهضمية الوسطى. ومن أمثلتها مركبات الزرنيخ ومركبات الفينول وتستعمل غالبا ضد الحشرات ذات أجزاء الفم القارضة كمعظم اليرقات والخنافس وتحت ظروف معينة ضد الحشرات ذات أجزاء الفم اللاعقة كأنواع

الذباب أو الحشرات ذات الفم الماص مثل أنواع الفراشات. ومعظمها سموم بروتوبلازمية.

٢- سموم الملامسة Contact Poisons

وهى التى تقتل الحشرات دون ابتلاعها ولكن عن طريق امتصاصها خلال الكيوتيكل. مثل DDT والبيرثرم وتصلح للحشرات ذات الفم الثاقب الماص وكذلك ذات الفم القارض. ومعظمها سموم عصبية وهذه المجموعة تضم معظم المبيدات الحشرية المعروفة.

ولما كانت الحشرات الثاقبة الماصة تأخذ غذائها من منطقة تحت البشرة ولذلك فإنها لن تتسمم بأية سموم معدية مغطية السطح المعامل إلا إذا كانت على صورة مبيدات جهازية مختزنة داخل الأنسجة وإلا فإننا سنحتاج لوسيلة جديدة وهى استخدام المبيدات بالملامسة لمكافحة مثل هذه الحشرات وغيرها من التى يتعرض جسمها لسطح يمكن معاملته للمكافحة المباشرة أو المكافحة الوقائية.

ومبيدات هذه المجموعة تحدث تأثيرها بملامسة سطح الحشرة ثم الدخول إلى الجسم مباشرة عن طريق كيوتيكل الحشرة بأختراقه ثم الوصول إلى الدم أو باختراق أجزاء أخرى مثل الجهاز التنفسى خلال الثغور التنفسية فالقصبات الهوائية المعرضة للحشرة أثناء تحركها مما يجعل الأثر الباقى لهذه المبيدات ومدى ثباته عنصرا مهما فى تحقيق الغرض من المعاملة سواء كانت للمكافحة المباشرة أو الوقائية.

ولما كانت هذه الأسطح المعاملة على النباتات أو الحيوانات أو الجماد معرضة للتاثيرات الجوية فمن العوامل المحددة لنجاح المبيدات بالملامسة والتى توزع فى طبقة رقيقة وهى مدى ثباتها بتأثير الرياح والأمطار والندى والرطوبة وكذلك تأثير التعريض لأكسجين الجو وأشعة الشمس ودرجة حرارة الجو. وبالإضافة إلى ذلك فإن المادة يجب أن يكون مظهرها جاذبا للحشرة وكذلك رائحتها وطعمها أو على الأقل ألا تكون منفرة وطاردة لها حتى لا يعوق ذلك دون تعرض الحشرة للتركيز الكافى للإبادة.

ويمكن تقسيم المبيدات الحشرية بالملامسة كالآتى:

مبيدات من أصل نباتى: مثل النيكوتين، أناباسين، روتينون، البيرثرم سابادیلا، والريانيا.

مبيدات عضوية محضرة صناعيا: وتشمل:

أ- مشتقات ثنائى النيترو.

ب-مشتقات الثيوسيانات العضوية.

جـ-مشتقات الهيدروكربونات المكلورة.

د- مشتقات الفوسفور العضوية.

هـ- مشتقات الكاربامات.

و- مشتقات البيرثرويد.

الزيوت المعدنية أو البترولية

مركبات غير عضوية مثل الكبريت - والجير والكبريت وإلى حد ما فلوريد الصوديوم وأكسيد الزرنيخوز.

ويجب مراعاة العاملين الآتيين في استخدام المبيدات بالملامسة:-

١- أن هذه المركبات تمتص بسرعة وتنفذ خلال كيوتيكل الحشرة دون فقد يذكر بحيث يكون التركيز المميت بمعاملة الكيوتيكل من الخارج مساويا تقريبا للتركيز المميت بالحقن فى دم الحشرة مباشرة. وهذه القابلية الشديدة النفاذ خلال الكيوتيكل صفة مميزة لسلك المبيدات بالملامسة على الحشرات عنها فى حالة الحيوانات الراقية حيث تقل سرعة النفاذية مما يؤدى إلى تهيئة الفرصة لوجود التأثير الاختيارى ضد الحشرات دون الإضرار النسبى بالإنسان أو الحيوان. وامتصاص المبيدات فى هذه الحالة أساسه القابلية للذوبان فى مناطق الدهون المغطية لكيوتيكل الحشرة من الخارج وكثيرا ما يكفى الكمية الداخلة عن طريق أرجل الحشرة فقط.

٢- أن معظم المبيدات بالملامسة الفعالة ضد الحشرات لها أيضا تأثيرات سامة على النباتات ولما كان الحد الفاصل بين التركيزين قليلا فإنه يجب الحذر واتخاذ الوسائل الكفيلة بمنع إحداث أى ضرر بالنموات الخضرية.

وفى حالة معاملة الأشجار خاصة متساقطة الأوراق يفضل استخدام مبيدات شديدة الفعالية فى الشتاء قبل بدء موسمها لنمو الأزهار ويستخدم لذلك محاليل رش شتوية تتميز عن الصيفية مثلا فى حالة الزيوت المعدنية بأنها غير كاملة النقاوة مما

يتيح الفرصة لتأثير سام شديد على الحشرات القشرية والبق الدقيقى وهى حشرات تحتاج لتركيزات عالية ومواد شديدة الفعالية. ولذلك فزيوت البيات الشتوى يضاف لها أحيانا الجير والكبريت ومشتقات ثانى نيتروالفينول.

٣- المدخنات Fumigants

وهى التى تدخل عن طريق الثغور التنفسية والقصيبات الهوائية ومعظمها سموم تنفسية.

ثانيا: التقسيم على أساس التركيب الكيميائى والمصدر

١- المبيدات الغير عضوية

مثل أكسيد الألومنيوم أو أكسيد المغنسيوم من السموم الطبيعية وأملاح الزرنيخ والنحاس والزئبق من السموم البروتوبلازمية. ومثل ثانى أكسيد الكبريت من المدخنات.

٢- المبيدات العضوية من أصل نباتى

مثل الروتينون — النيكوتين — والبيرثرم.

٣- المبيدات العضوية المحضرة صناعيا

مثل الهيدروكربونات المكلورة والمركبات الفوسفورية العضوية والثيوسينات والكاربامات والبيرثرويد وكذلك المدخنات مثل بروميد الميثيل.

ثالثا: التقسيم على أساس نوع التأثير السام

١- السموم الطبيعية Physical Poisons

فهذه المركبات تحدث تأثيرها السام عن طريق عوامل طبيعية أكثر منها تأثيرات بيوكيميائية ومن أمثلتها:

أ- الزيوت المعدنية الثقيلة والزيوت القطرانية

فالزيوت المعدنية العالية النقاوة يمكن أن تحدث تأثيرها السام ضد الحشرات القشرية بتأثير أسفكسيا الخنق نتيجة حلولها محل الهواء دون أية تأثيرات أخرى. أما زيوت البيات الشتوى فإن تأثيرها فى القضاء على كتل البيض يحتاج وقتا أطول يزيد من سرعة تأثير الشوائب الموجودة المحتوية نسبة من المركبات الغير مشبعة ذات السمية الشديدة.

وميكانيكية إحداث الموت لهذه المركبات عن طريق الفقد فى رطوبة جسم الحشرة ويتم ذلك بأحد طريقتين إما عن طريق المساحيق المتلفة لجدار الحشرة Abrasive dusts مثل أكسيد الألومنيوم فهو يسبب نقص فى الماء من جسم الحشرة نتيجة جروح فى الطبقة الخارجية من الكيوتيكل epicuticle وأما عن طريق مساحيق ماصة الماء وتسمى Absorbant materials مثل الفحم فهو يمتص للماء عن طريق خواصه المجففة. وهناك مساحيق أخرى تجمع كل من الخاصتين معا مثل سيليكاجل Silica gel.

٢- السموم البروتوبلازمية Protoplasmic Poisons

معظمها سموم معوية وتؤثر عن طريق الخلايا المبطنة للأمعاء الوسطى تتميز هذه المواد بأنها ترسب بروتين بروتوبلازم الخلايا الواقعة تحت التأثير وذلك مثل:..

أ- المعادن الثقيلة: مثل مركبات الزرنيخ والزئبق والنحاس والفلوريدات والفلوسيليكات والبورات.

ب- المواد الألكالويدزية مثل النيتروفينول والنيتروكريزول.

جـ- الأحماض مثل الأحماض الدهنية والأحماض المعدنية. والأحماض الدهنية تعتبر مبيدات بالملامسة بينما الأحماض المعدنية لا تستطيع النفاذ خلال جدار جسم الحشرات ولكنها قد تتكون بصورة منفردة ثانوية خلال الأنسجة من المدخنات الهلوجينية أو ثانى أكسيد الكبريت.

د- الفورمالدهايد وأكسيد الإيثيلين.

٣- السموم التنفسية Respiratory Poisons

ومنها حامض الهيدروسيانيك وأول أكسيد الكربون..وغيرها من المدخنات وهى سموم للجهاز التنفسى ليس فقط لأنها تدخل عن طريق الجهاز التنفسى بل لأنها أيضا تقوم بإيقاف التنفس الخلوى كذلك تثبيط أنزيم Cytochrome oxidase فهى تتحد مع هذا الأنزيم وغيره من الأنزيمات المؤكسدة التى تحتوى أيون الحديديك مما يؤدى إلى إيقاف تاثير هذه الأنزيمات.

٤- السموم العصبية Nerve Poisons

وتأثير السموم يكون مصحوبا بذوبانها فى المواد الدهنية ومعظمها سموم بالملامسة ومن أمثلتها:

أ- الهيدروكربونات المهلجنة Halogenated hydrocarbons

ب- الهيدروكربونات الأوليفينية الأروماتية مثل النفثالين ـ الكيروسين ـ الجازولين.

جـ-المبيدات من أصل نباتى مثل البييثرينات والنيكوتين.

د- المركبات الفسفورية العضوية. وهى مضادات غير عكسية لأنزيم الكولين استريز.

هـ- الكاربامات مثل الـSevin وهى مضادات عكسية لإنزيم الكولين استريز.

٥- مركبات ذات طبيعة عامة فى تأثيرها

أى لا تخضع بالضبط لأحد الأقسام السابقة ومنها:

أ- التوكسافين والألدرين والديلدرين والكلوردين فهذه الهيدروكربونات المكلورة لا تحدث تأثيرها العصبى إلا بعد مرور فترة من الوقت تسمى فترة كمون المبيد latent period.

ب- الثيوسيانات العضوية: مثل الثانيت والليثين وتتميز هذه المجموعة بتأثيرها القابض الفجائى على حركة القلب وكذلك سرعة عملية التحويل الغذائى.

جـ-الروتينون والريانيا: وهى ذات تأثير قابض على العضلات وتظهر لها بعض أعراض التأثيرات العصبية.

الفصل الثانى

المبيدات الحشرية غير العضوية

Inorganic insecticides

أو السموم المعدية Stomach poisons

مقدمة

تشمل هذه المجموعة معظم السموم المعدية كمركبات الزرنيخ والفلور والفلوسليكات والزنك وغيرها. والغالبية العظمى من هذه المركبات ذات تأثير على الجهاز الهضمى – والمواد المفضلة هى المركبات غير القابلة للذوبان فى الماء حتى لا تؤثر على النباتات التى ترش عليها – ولكن يوجد مركبات قابلة للذوبان فى الماء ولكنها شديدة السمية للحشرات مثل زرنيخيت الصوديوم فتستخدم فى عمل الطعوم السامة – وفى المركبات غير العضوية يرجع الأثر السام إلى عنصرين فى التركيب. مثل الزرنيخ أو الفلور حتى أنه إذا وجد هذا العنصر فى مركب غير عضوى فيكون هو الأساس فى عملية التسمم، بينما نجد أنه فى المركبات العضوية المحضرة صناعياً يعتمد للتأثير السام على تكوين معين للجزئ وليس على عنصر بالذات ويدخل فى هذا للجزئ عادة عدة عناصر مختلفة.

وعموماً فإن السموم المعدية يمكن استخدامها ضد الآفات ذات الفم القارض وكذا ذات الفم الماص أو اللاعق تحت ظروف معينة.

والطرق المستعملة فى تطبيق السموم المعدية ضد الآفات هى:

١- عن طريق الطعام الطبيعى للآفات – فمثلاً تتغطى أوراق النباتات وريش الطيور تغطيه تامة بالمبيد السام حتى أن الآفة لا يمكنها أن تتغذى دون أن ينالها نصيب من المادة السامة مع الأكل.

٢- تخلط المادة السامة مع مادة أخرى (مثلاً مادة جاذبة) تجذب الآفة جذباً تاماً. أو يكون طعمها ملائماً أو تفضله الآفة. ويجب مراعاة تحضير الطعم السام على صورة ترغبها الآفة أكثر من طعامها الطبيعى، ثم يوضع المخلوط السام فى أماكن ملائمة بحيث يكون فى متناول الآفات.

٣- تنشر بعض السموم على طريق الآفات التى تجرى عليها. وذلك تلتقطها عدد الآفات على أرجلها وقرون استشعارها فعندما تقوم تلك الآفات بتنظيف أطرافها بواسطة فمها تتعرض لابتلاع جزء من هذه السموم خصوصاً إذا كانت هذه المواد تلهب أو تهيج تلك الأطراف.

يجب أن يتوفر فى السم المعدى ما يأتى

١- شدة فتكة وسرعة قتلة للآفة وهو يتفوق فى هذه الخاصية عن السم بالملامسة.

٢- أن يكون رخيصاً جداً.

٣- أن يسهل الحصول عليه بكميات كبيرة.

٤- يجب ألا يكون عديم الطعم للآفات التى يستعمل لقتلها حتى لا يكون سبباً فى إبعادها عنه.

٥- يجب أن يكون ثابتاً كيماوياً حتى لا تحدث له تغيرات كيماوية تكون سبباً فى عدم سمية أو تحوله إلى مادة ضارة بالنبات وذلك أثناء شحنه أو تخزينه أو خلطه بمواد أخرى أثناء عمليات الرش أو التعفير أو تعرضه للرطوبة أو الظروف الجوية.

٦- يجب ألا يضر بالنباتات التى يرش عليها – وهذا يعنى أن السموم المعدية التى ترش على النباتات يجب أن تكون عديمة الذوبان فى الماء وذلك لأن المواد القابلة للذوبان فى الماء تمتص عن طريق الأوراق أو الجذور من المحلول وتسبب قتل النبات.

٧- يجب أن ينتشر على النبات بطريقة منتظمة، كما يجب أن يلتصق تماماً بالنبات وهذا مهم فى حالة الحشرات التى تتغذى على سطح الأجزاء النباتية فترة قصيرة قبل أن تحفر وتختفى فى الداخل مثل دودة ثمار التفاح.

٨- نظراً لأن معظم السموم المعدية لا يذوب فى الماء فيجب أن تتوافر لها خاصية التعلق Suspension فى المحاليل التى تستعمل الرش.

٩- يجب أن يكون حبيباتها دقيقة جداً بحث يساعدها ذلك على تغطية النباتات جيداً فى صورة محلول رش أو مسحوق تعفير، كما أنه كلما كانت حبيبات السموم المعدية دقيقة جداً زاد تأثيرها السام.

١٠- أن لا يتبقى منه ما قد يكون خطراً على الإنسان أو الحيوانات الأليفة التى تتغذى على النباتات.

والأمثلة على السموم المعدية :

زرنيخات الرصاص – زرنيخات الكالسيوم – أخضر باريس – فلوريد الصوديوم الكربوليت – الفلوسليكات – البوراكس – الفوسفور مركبات الزئبق –مركبات النيكوتين الثابتة، وغيرها من المواد السامة العضوية.

أولاً: مركبات الزرنيخ Arsenical Compounds

فى عام ١٨٦٧ كان أخضر باريس (مركب متبلور) تركيبه خلات وزرنخيت النحاس $Cu_4(CH_8\ COO)_3\ (AsO_3)_2$ قد استخدم بنجاح ضد خنفساء كلورادو فى حقول البطاطس ثم استخدمت بعد ذلك ضد عدد كبير من الحشرات التى تأكل النموات الخضرية وضد دودة ثمار التفاح. مادة أخضر باريس تظهر بعض التأثير الاختيارى فهى تقتل الحشرات الآكلة للنموات الخضرية بعد المعاملة مباشرة ولكنه فى نفس الوقت يكون قليل الضرر بالإنسان الذى يستهلك هذه المحاصيل بعد نضجها. وتعتمد الاختيارية على التوقيت ومكان استخدام السم كما تعتمد على عادة الحشرات فى غذائها. وتعتبر الحشرات أكثر شراهة من الإنسان من حيث معدل الاستهلاك لنوع معين من النباتات الخضراء الطازجة منسوبة إلى وزن الجسم. وبينما تلتهم الحشرة أجزاء النبات فى نترة حرجة فإن الإنسان لا يأكل غلا بعض أجزاء النباتات عندما يكتمل نموها. وهكذا أمكن باستخدام المبيدات أن تتوفر الظروف التى يزداد فيها حجم المحصول من الثمار أو الجذور أو الدرنات والتى تنمو بعيداً عن التعرض للمبيدات أو التى تتعرض لعدة عوامل تعرية تزيل معظم الآثار الباقية من المبيد

وقد اختيرت أيضاً قابلية بعض الزنيخيتات والزرنيخانات للاستخدام ضد الآفات الحشرية ولكن وجد أن بعضها يسبب أضراراً بالنموات الخضرية وذلك لأن حامض الكربونيك المتكون من ثانى أكسيد الكربون الجوى والماء كذلك بعض الإفرازات من خلايا أوراق النبات تكون ذات أثر حامضى يذيب زرنيخات الرصاص مثلاً إلى صورة قابلة نسبياً للذوبان فى الماء والزرنيخ الذائب هو المسئول عن الإضرار بالنباتات.

وقد استخدمت زرنيخات الرصاص ($PbH As O_4$) فترة من الزمن بقدر كبير من النجاح فى مكافحة (*gypsy moth*) ولكن كان ذلك يحمل خطورة تلوث محاصيل غذاء الإنسان بأثار من معدن الرصاص السام. ومازال المبيد من أنجح المبيدات المعروفة ضد هذه الحشرة إلا أنه قد وضعت قيود تحتم عدم احتواء المنتجات الزراعية على كمية عالية من مستوى الأمان من ملح الرصاص ومثلاً أمكن بغسيل ثمار التفاح تقليل التركيز السطحى المتبقى من مثل هذا المركب.

ثانياً:مركبات الفلور

وقد عرف استخدام فلوريد الصوديوم منذ عام ١٨٤٢ كمبيد فعال ضد الحشرات. وقد استخدم منذ ذلك الوقت كطعم سام ضد الصراصير والنمل والحشرات الزاحفة. ونادراً ما يستخدم المركب خارج المبانى والمنازل أو المخازن وذلك لقابليته الشديدة للذوبان فى الماء وهو شديد السمية للإنسان

ومركبات الفلور القليلة الذوبان في الماء والتي يمكن استخدامها على المحاصيل الخضراء تشمل فلوسيليكات الصوديوم ($Na_3 Si F_6$) وفلو ألومينات الصوديوم المعروف باسم الكريوليت ($Na_3 Al F_6$) وهما يتمتعان بقدر كبير من الثبات مع قدر كاف من سرعة إحداث التأثير السام.

ومادة الكريوليت أقل المركبات سمية للإنسان وأكثرها أماناً ولذلك تستخدم بنجاح في مكافحة آفات الخضر حتى الآن.

ثالثاً: المساحيق القاتلة بالجفاف

لما كانت الحشرات الزاحفة الأرضية مثل حشرات المخازن تعتمد على الكيوتيكل الدهني الذي يحفظ رطوبة أنسجة جسم الحشرة ويمنع تبخر الماء فإن بعض المساحيق المعدنية يمكن أن تقتل الحشرات لمجرد إحداث تمزقات أو جروح في طبقات الكيوتيكل الشمعي من الخارج. وأهم هذه المساحيق أكسيد الألومنيوم وأكسيد السيليكون أن مخاليط السيليكات المعدنية مثل قاتل السوس.

رابعاً: مركبات البورون

مادة البوراكس ($Na_2 B_4 O_7$) أو حامض البوريك ($H_2 BO_4$) مازالت تستخدم ضد الصراصير بالتعفير ورغم أن المادة أقل فاعلية من المركبات العضوية الحديثة ولكن مازالت مركبات البورون تمتاز بأنها غير طاردة للحشرات بعكس المبيدات الحديثة التي قد تهرب منها الحشرات أو لا تقبل عليها فتصبح عديمة الجدوى.

خامساً: مركبات الفوسفور غير العضوية

مثل فوسفيد الزنك ($Zn_3 P_2$) وكذلك فوسفيد الألومنيوم ($Al P$) والأول يستخدم كطعم سام ضد الحفار والجراد والدودة القارضة وكذلك ضد القوارض بينما يستخدم فوسفيد الألومنيوم تحت الاسم التجارى فوستوكس Phostox ضد حشرات الحبوب المخزونة فى الصوامع والمخازن التى تحتوى على أنواع الغلال المختلفة وفى كلا الحالتين فإن المادة الفعالة هى غاز الفوسفين PH_3 والتى تنفرد بتأثير الرطوبة على كل من المادتين.

سادساً: مركبات أخرى

مثل السيانيد والثيوسيانات وكذلك كرومات الرصاص. وهذه الأملاح غير العضوية بالذات أقل فى الأهمية الاقتصادية عن سابقتها.

الفصل الثالث

المبيدات الحشرية العضوية

Organic insecticide

المبيدات الحشرية من أصل نباتي Botanical Insecticides

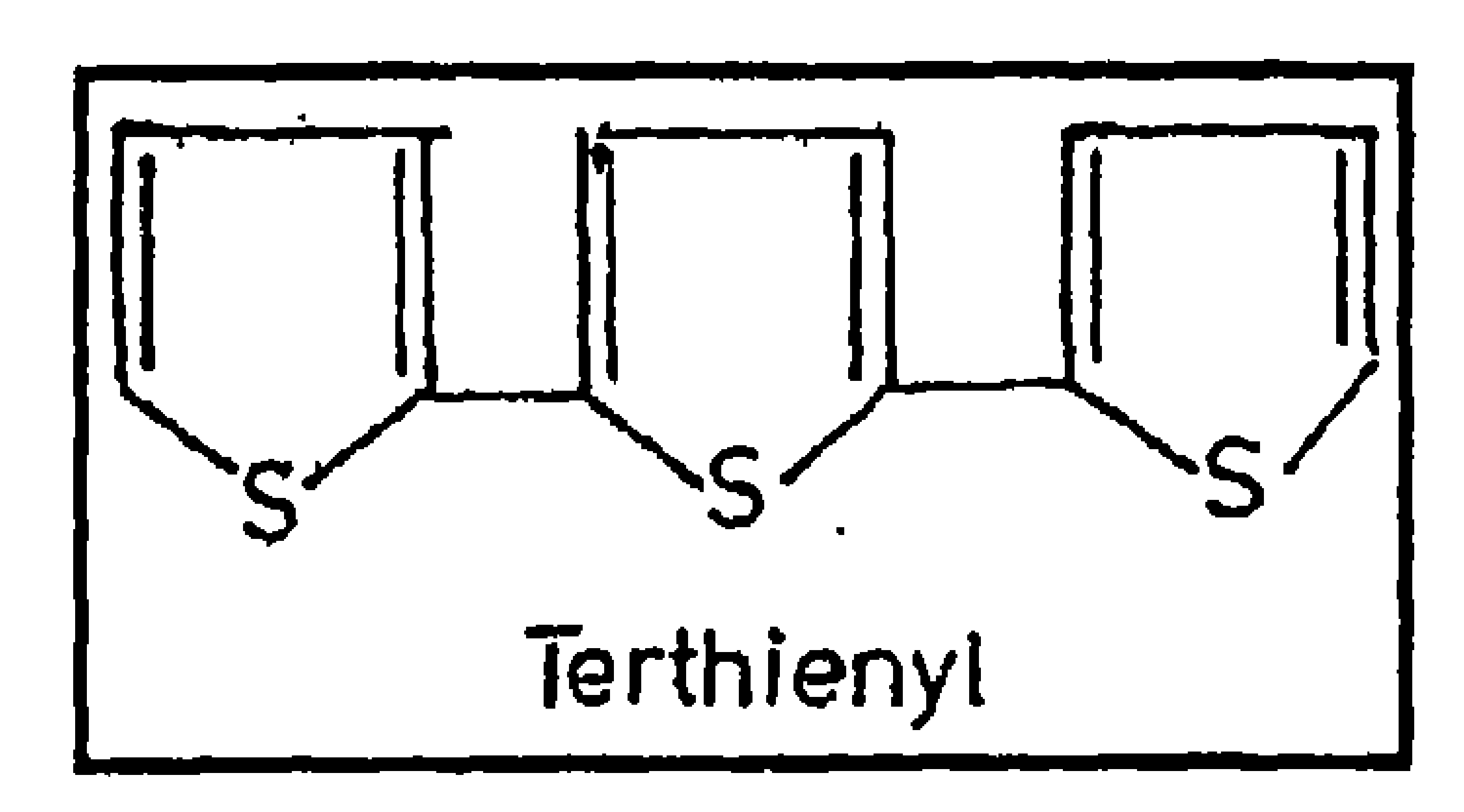
أولاً: المواد الواقية الطبيعية

أن الصراع بين العائل والطفيل أو بين الضحية والمفترس يزيد فى القدم ليكون بعمر الحياة والأحياء على الأرض. ولكن أيضاً فإن مظاهر المقاومة للعدوان قد تعددت فيما حولنا من كائنات فنجد النباتات التى تحتوى مركبات سامة تمنع الحشرات أو الحيوانات من مهاجمتها.

ويكفى للتدليل على ذلك أن الكثير من المواد الكيميائية السامة ترجع فى أصلها إلى مصدر طبيعى حى – مثل الاستركنين – كيورير – وسموم الحيات والثعابين. وكذلك بعض العقاقير السامة بالتركيزات العالية مثل الأتروبين ودايجيتالين يمكن الحصول عليها من أصل نباتي. وكذلك بصل العنصل الذى يستخدم ضد القوارض.

كما أن قدرة بعض النباتات أو الأصناف على مقاومة الإصابة بالفطريات غيرها من الآفات يرجع على قدرة هذه الأصناف على تكوين مركبات تجعل من الصعب على الآفة أن تهاجم أو تستقر وتعيش على هذه العوائل ومن أحدث الأمثلة فى هذا الإتجاه اكتشاف المادة المسئولة عن مقاومة بعض نباتات الزينة للإصابة بديدان النيماتودا وهى مادة (تيرثينيل).

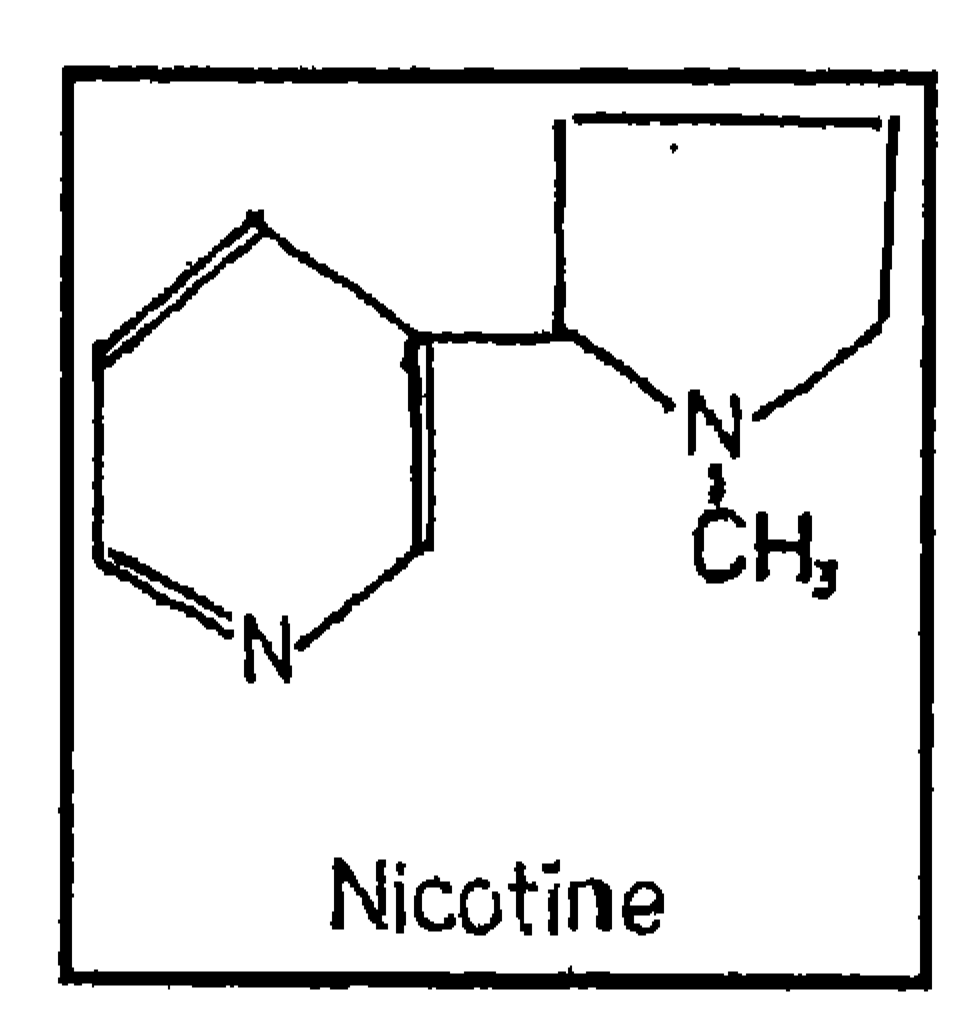
وهذه المادة تحدث تأثيرها داخل أنسجة النبات حيث يتم تكوينها ذاتياً داخل النبات. ولكنها لو استخدمت خارج النبات فإن تأثيرها يكون محدداً لقلة ذوبانها وصعوبة وصولها إلى منطقة الجذر لتحدث تأثيرها.



Terthienyl

ثانياً: مشتقات النيكوتين

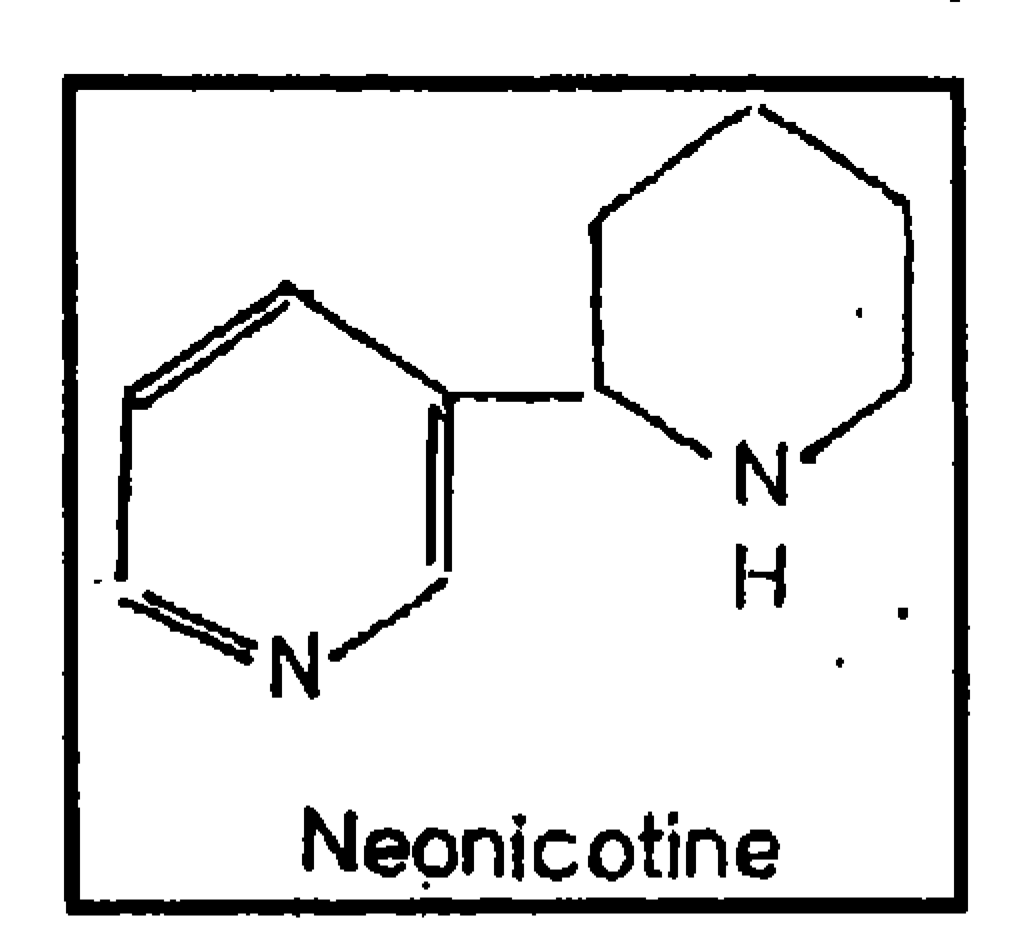
استخدم نبات الدخان كمصدر للمبيدات الحشرية منذ القرن الثامن عشر وأهم المواد الفعالة فى نبات الدخان هى مادة النيكوتين وهى من أشباه القلويات وتوجد في الأوراق بتركيزات ١-٨٪ على صورة ملح لحامض الماليك وحامض السيتريك وقد كان لمادة النيكوتين استخدام كبير على المستوى التجارى إلا أن هذا الموقف قد تغير نتيجة إحلال المركبات الفوسفورية العضوية محل النيكوتين ومشتقاته التجارية ويستخلص النيكوتين من أوراق نباتات التدخين بالتقطير الجاف او بالاستخلاص بالماء أو المذيبات العضوية. ولكن الطريقة الأساسية تجارياً هى الاستخلاص بالتقطير بالبخار بواسطة محاليل مائية للصودا الكاوية ثم تذاب الأبخرة فى محلول حامض الكبريتيك لتحويلها إلى سلفات النيكوتين والتى تباع على صورة محلول مائى بتركيز ٤٠٪.



مادة النيكوتين (درجة غليانه ٢٤٦°)
1-methyl 2-(3-pyridyl) pyrolidene

ويستخدم محلول سلفات النيكوتين بنجاح لمقاومة المن حقلياً وكذلك لمقاومة البق وفاش الدجاج فى المبانى والحظائر.

وقد استطاع Smith عام ١٩٣٠ وزملاؤه تحضير بعض المركبات الشبيهة وكان المركب الآتى أشدها فاعلية ويضاهى فى ذلك مادة النيكوتين.



Anabasine
2 – (3 – pyridyl) pyrolidene

وفى عام ١٩٣١ تمكن بعض العلماء من عزل مادة النيكوتين من أحد نباتات الجنس Anabsis ولذلك سميت المادة اناباسين. وهذه المادة تستخدم تطبيقياً فى الاتحاد السوفيتى.

ومازالت الجهود مستمرة لتحضير مشتقات أكثر فاعلية وأقل سمية للثدييات والإنسان من التركيبات الشبيهة بالنيكوتين ويبذل الباحثون فى اليابان جهوداً كبيرة فى هذا المجال.

الأبحاث أقترحت أن تأثير النيكوتين يكون أساساً على العقد العصبية فى الجهاز العصبى المركزى فى الحشرات وأن النيكوتين يكون أساساً على العقد العصبية فى الجهاز المركزى فى الحشرات وأن النيكوتين يعمل عن طريق التداخل مع مناطق إستقبال مادة الأسيتايل كولين Acetyl choline-receptors.

ثالثاً: مشتقات الروتينون Rotenoids

Rotenone

وترجع السمية إلى مستخلص جذور النباتات من جنس Derris ويشكل الروتينون نصف المادة المستخرجة من الجذور.

ومن خواص الروتينون ما يلى:

١- درجة نبات ضعيفة نتيجة لتركيبه الكيماوى، ولذلك فهو يتحلل بسرعة عند تعرضه للهواء أو الضوؤ ويفقد تأثيره السام على الحشرات.

٢- يتأكسد بسهولة معطياً مركبات لونها أحمر غامق وغير فعالة على الحشرات.

٣- يتحلل إذا عرض للحرارة ـ وهذا التحلل عموماً أسرع من المركبات الأخرى مثل البيرثروم والنيكوتين.

وقد يحدث هذا اللون الغامق على أسطح النباتات المرشوشة به ويمكن تفادى ذلك بإضافة مواد مانعة للأكسدة مع المبيد وكذلك يمكن إيقاف التحلل بإضافة مواد واقية من أشعة الشمس والمسببة للتحلل (مثل السناج).

٤- تزداد سرعة تحلل الروتينون فى الوسط القلوى ولذا ينصح بعدم خلطة بالمركبات القلوية الأخرى.

استخدام الروتينون كمبيد حشرى

يستعمل الروتينون لمكافحة بعض الحشرات التى تصيب محاصيل الفاكهة والخضر، وخاصة قبل الجمع مباشرة حيث ليس له آثار سامة على المستهلك. ويستخدم ضد بعض اليرقات التابعة لحشرات رتبة حرشفية الأجنحة، والعنكبوت الأحمر - والتربس والمن.

ويعمل الروتينون كمبيد بالملامسة وكسم معدى ويمكن نفاذه إلى جسم الحشرة عن طريق القناة الهضمية أو الجهاز التنفسى أو مباشرة خلال الكيوتيكل.

والتسمم بالروتينون يؤدى إلى نقص فى استهلاك الأكسجين بحوالى ٥٠٪ - يبدو أن هذا النقص نتيجة للتأثير على التنفس الميكانيكى للحشرة فقد وجد أن مسحوق الـ Derris يوقف حركة الفتحات التنفسية وربما يعزى انخفاض معدل ضربات القلب فى الحشرات المسممة بالروتينون إلى هذا النقص فى استهلاك O_2.

الأعراض على الحشرات

ضعف فى ضربات القلب والتنفس، وانخفاض فى استهلاك O_2 ثم شلل - يؤثر على عملية الأكسدة.

تؤدى المعاملة بالروتينون إلى انخفاض القدرة على تخليق   . كما أن عملية تحويل الجلوتاميك إلى الفاكينو الجلوتاميك لأنهم فى وجود الروتينون.

رابعاً: مشتقات البيرثرم

منذ عام ١٨٥١ ولأول مرة ذكر أنه قد تم اكتشاف مبيد حشرى فى بلاد الفرس مستخلصاً من أزهار نباتات عدة أنواع من جنس الكريزانثيموم خاصة *Chrysanthemum Cinerariaefolium* وقد بدئ زراعته فى اليابان منذ عام ١٨٨١ كمحصول اقتصادى ثم فى المملكة المتحدة والولايات المتحدة. كما ازدهرت زراعته منذ عام ١٩٢٧ فى كينيا فى أراضيها المرتفعة. وفى السنوات الأخيرة أصبح الإنتاج التجارى يشمل إكوادور وكذلك فى غينيا الجديدة.

استخلاص مشتقات البيرثرم

تحصد الأزهار وتجفف فى مواطن إنتاجها وتكبس فى بالات للتصدير وفى البلد المستورد تطحن بالات الزهور ثم تستخلص بمذيب عضوى عالى التطاير ثم يتم تركيز محلول المستخلص ويصبح معداً للاستعمال مذاباً فى الكيروسين ويجب تخزين المركزات بعيداً عن الضوء والأكسجين.

استعمالات مشتقات البيرثرم

تتميز هذه المشتقات بأنها مبيدات بالملامسة ذات أثر قليل كسموم معدية. ومازالت تتميز هذه المشتقات بتاثيرها الصاعق القوى والذى تتفرق به حتى على المبيدات الصناعية الحديثة.

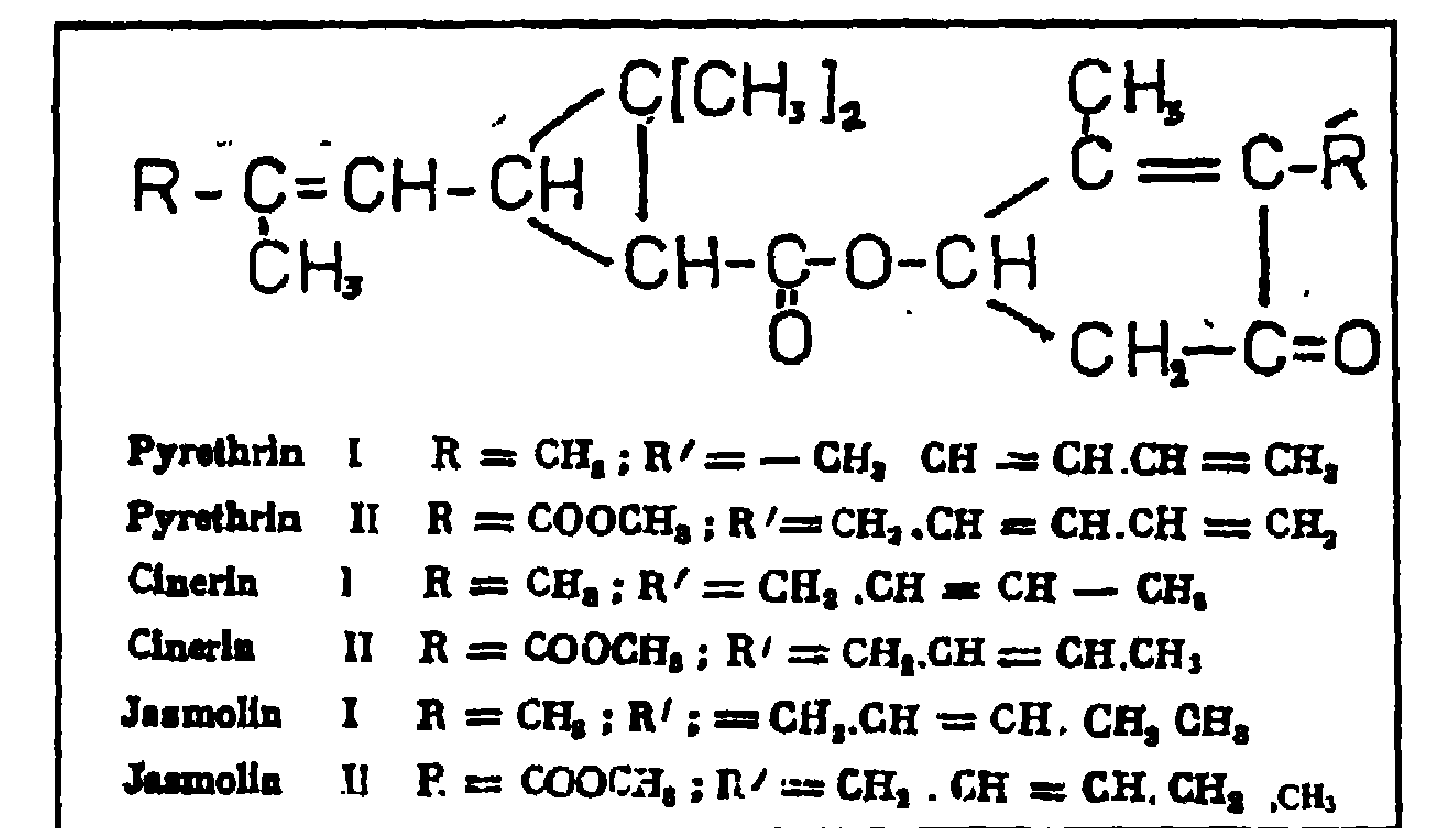
ومشتقات البيرثرم تمثل السموم العصبية فى تأثيرها السام فتسبب للحشرات تنبيهاً زائداً فى الحركة – ثم فقدان السيطرة على الحركة ثم اهتزازات

غير منتظمة تنتهى بالشلل الذى يسبق الموت وقد وجدت هذه المشتقات استخداماً تجارياً ناجحاً فى مجالات مكافحة حشرات المخازن والمنازل والحشرات الطبية وحشرات الصوب الزجاجية وثمار الفاكهة التى توشك على الاستهلاك وذلك بسبب الأمان فى استخدامها لقلة أو انعدام سميتها للإنسان بعكس النيكوتين أو الروتينون (انظر جدول سمية المبيدات ضد الثدييات).

تركيب المواد الفعالة فى مستخلصات أزهار البيرثرم

لقد أمكن منذ عام ١٩٤٧ وما بعدها التعرف على ستة تركيبات لاسترات مستخلصة من أزهار نبات البيرثرم يسمى مخلوطها مع بعضها بالبيريثرينات Pyrethrins.

والتركيب المشترك العام للإسترات الستة هى:



ونظراً لارتفاع ثمن مشتقات البيرثيرينات مع مميزاتها واختيارتها العالية فقد بدأ الإنتاج الصناعى لمشتقات شبيهة للإسترات الطبيعية. وقد نجح ذلك فى كل من اليابان والمملكة المتحدة والولايات المتحدة الأمريكية.

استخدام المنشطات لمركبات البيرثيرينات

أثناء محاولات تحسين كفاءة مستخلصات البيرثرم ومستحضراتها أمكن اكتشاف الأثر المنشط للسمية لزيت السمسم ضد البعوض والذباب مما يؤدى على خفض الكميات المطلوبة من المواد الفعالة. وقد أمكن فصل المركبات الكيماوية المسئولة عن الأثر التنشيطى واتضح أنها كلها يشترك فيها تركيب ميثيلين دايوكسى فينيل. وأهم هذه المنشطات Pipronyl butoxide or sesamex. وقد بدأ إنتاجها صناعياً.

الفصل الرابع
المبيدات الحشرية العضوية المخلقة صناعيا
Synthetic Insecticides

١-المبيدات الكلوريتية العضوية Organochlorine Insecticides

أولاً: الـــ (DDT) ومشتقاته

تعتبر مركبات هذه المجموعة من أوائل الكيميائيات التى فتحت مجالاً جديداً فى مكافحة الآفات، فقد استخدمت على نطاق واسع ضد العديد من الآفات الضارة من مختلف الرتب والعائلات. ولقد سجل إنتاج هذه المواد، وحجم مبيعاتها واستهلاكها رقماً قياسياً، ويعتقد المؤلفون أن ذلك لن يتحقق لأية مجموعة أخرى. وذلك نتيجة لخلو الساحة من أية مركبات مصنعة، كما أن الآفات كانت شديدة الحساسية لعدم سابق تعرضها لأية كيميائيات. ونظراً لأهمية الدور الذى لعبته مبيدات هذه المجموعة... تأكد الدور الاستراتيجى لصناعة المبيدات من ذلك الوقت حتى الآن. وتشمل المجموعة الـ (DDT) ومشابهاته، وسادس كلوريد البنزين، والتربينات المكلورة. والمركبات الحلقية ذات الروابط الداخلية.

تمكن زيدلر Zeidler الألمانى عام ١٨٧٤ من تحضير مركب الـ (DDT)، وقد قام باكتشاف وتحضير مركبات أخرى ذات فعالية بيولوجية. قام هذا الباحث بعد ذلك بتسجيل خواص المركب الطبيعية والكيميائية، دون

أن يعلم شيئاً عن أهمية اكتشافه في مجال مكافحة الآفات. وفى معامل شركة جيجى السويسرية حالف الباحث مولر Muller عام ١٩٣٩ الحظ فى الكشف عن فاعلية الـ (DDT) على الحشرات، وأنشئ أول مصنع لتحضير هذا المركب فى الولايات المتحدة الأمريكية عام ١٩٤٣ بعد ثبوت فعاليته ضد العديد من الآفات. وظل الـ (DDT) حكراً على الحلفاء حتى انتهاء الحرب العالمية الثانية، حيث دخل على نطاق واسع فى الاستخدامات المدنية، خاصة فى مكافحة الآفات التى لها علاقة بالصحة العامة، مثل: الذباب، والبعوض، والقمل. وذلك لقلة الضرر الناجم عنه إذا ما اتخذت الاحتياطات اللازمة عند التطبيق من جهة، وقلة المصادر الطبيعية المحتوية على مواد سامة ضد الحشرات، مثل: البيرثروم، والروتينون من جهة أخرى.

ونظراً للاستخدام المكثف للـ (DDT)، وللمركبات التابعة لنفس المجموعة تمكنت الحشرات المختلفة من تطوير نفسها، وإنتاج سلالات مقاومة لها، بل وظهرت مقاومة مشتركة بين المبيدات الكلورنينية، وغيرها من مبيدات المجموعات الأخرى، مثل: البيرثرينات المخلقة والطبيعية.

P,P-Dichloro-Diphenyl-2,2,2-Trichloro Ethane

ولم تزل الطريقة المثلى لتحضير الـ (DDT) هى نفسها الطريقة التى وضعها زيدلر من تفاعل الكلورال (١٤٧ جزءاً) مع الكلوربنزين (٢٢٥ جزءاً)، فى وجود حامض الكبرتيك المركز (١٠٠ جزء). وهناك طرق أخرى كثيرة تستهدف تقليل كميات حامض الكبريتيك فى طريقة زيدلر. ويختلف تركيب الـ (DDT) الخام تبعاً لعملية، وخطوات التفاعل، ويعتبر مشابه البارا —بارا هو المركب الفعال والمسئول عن الإبادة ضد الحشرات، والذى يمثل ٧٠٪ من ناتج التحضير. كما وجد بعض الباحثين ١٣ مركباً آخر، بعضها يعتبر كشوائب، وبعضها ذو تأثير إبادى، ولكن بدرجة تقل كثيراً عن الـ (DDT). وللمركب التجارى مدى انصهار ٨٩°م. ويحتوى على ٤٨–٥١٪ كلورين عضوى، وتبلغ درجة حموضته من ٥ إلى ٨، ويحتوى الـ (DDT). النقى على ٩٩٪ من مشابه البارا — بارا، وتبلغ درجة انصهاره ١٠٧°م. وتحدث المواد التالية انهياراً للـ (DDT) بدرجات متفاوتة:

(أ) مواد تحدث انهياراً شديداً للـ (DDT) مثل: كلوريد الألومونيوم، والكروميوم وبرادة الحديد والكاؤلين، والنيكوتين، والصلب غير القابل للصدأ، والحجر الجيرى.

(ب) مواد تحدث انهياراً بسيطاً للـ (DDT) مثل: البنتونيت، ومزيج بوردو، وكلور النحاس، والبروفيليت، والكبريت، والتلك، وثيوكربامات الحديد ثنائى الميثيل.

(ج) مواد لا تحدث انهياراً للـ (DDT) مثل الألومنيا، وكبريتات الأمونيوم، والبيرثروم، والروتينون، وكلوريد الصوديوم، ونترات الأمونيوم، وغيرها.

ومن أهم صور الـ (DDT) المستخدمة: المحاليل، والمعلقات، وسوائل الرش، ومساحة التعفير، والإيروسولات، والدهانات. كما جهزت غالبية المخاليط مع المواد الأخرى، ومن أهمها:

١- محاليل فى المذيبات العضوية للاستخدام المباشر.
٢- محاليل مركزة فى المذيبات العضوية مضافة إليها مواد مستحلبة، حتى يمكن الـ (DDT) مع الماء ليستخدم فى صورة مستحلبات.
٣- مخاليط مع المساحيق الجافة بالإضافة إلى المواد المبللة حتى يمكن التطبيق فى صورة معلقات مائية.
٤- مخاليط مع المساحيق الجافة لتستخدم كمساحيق تعفير.
٥- مخاليط أو محاليل مع غازات حاملة خاملة تحت ضغط فى الأيروسولات.
٦- مخاليط أو محاليل فى الدهانات ومواد التلميع.
٧- مخاليط أو محاليل لتشبع الورق والأقمشة وغيرها.

ويؤثر الـ (DDT) والمبيدات الكلورينية الأخرى على الحشرات كسموم معدية، وكذلك بالملامسة. وتعتبر أساساً سموماً عصبية، ويعد الرسغ بما عليه من أعضاء الحس من أكثر المواضع تأثراً بالـ (DDT)، لذا يحدث الشلل فى البداية فى الأرجل، ثم ينتقل إلى بقية أجزاء الجهاز العصبى المركزى، وهو شديد الخطورة على الطفيليات والمفترسات النافعة. ومن المؤسف أن هناك العديد

من سلالات الحشرات المقاومة لفعل المركب من جراء الاستخدام المكثف غير الواعي. ولقد حدثت زيادة وبائية في الآفات غير الاقتصادية بعد استخدام الـ(DDT) في مصر، مثل: العنكبوت الأحمر، والمَن. ويعتبر إفراز الـ (DDT)، أو نواتج تمثيله في لبن الماشية والأبقار التي تتغذى على نباتات ملوثة من أخطر الأمور. ولا تتأثر النباتات إذا استخدم الـ (DDT) بالتركيزات الموصى بها. وتعد القرعيات كذلك في غاية الحساسية لهذا المركب.

والـ (DDT) متوسط السمية على الإنسان والحيوان، فالجرعة النصفية القاتلة عن طريق الفم يبلغ حوالى ٢٥٠ ملليجرام/كجم، وهو شديد الضرر على الأسماك، ويفيد في مكافحة يرقات البعوض، ولم يزل يستخدم لهذا الغرض في السودان، ودول الخليج العربي، وغيرها من الدول الأفريقية. ولا يضر الـ (DDT) الكائنات الدقيقة التي تسكن التربة، خاصة تلك التي تقوم بتثبيت النيتروجين، إلا أن المادة تتراكم في التربة. وهناك سجلات تشير إلى وجود الـ (DDT) في التربة منذ أكثر من ٥٠ عاماً حتى الآن، لأنها بطيئة التحلل.

وسنكتفي في هذا المجال بذكر أهم مشتقات الـ (DDT) بالاسم والتركيب الكيميائي، حيث يمكن لأي قارئ يرغب معرفة التفاصيل الرجوع للعديد من المراجع، والكتب العربية، والأجنبية في هذا المجال وخاصة مركبات: الميثوكسي كلور – TDE، ديلان، الكلوروبنزيلات، فونران، أراميت، كلورادو –٩، DFDT وغيرها كما يتضح من التركيبات التالية:

(I)
1,1,1-Trichloro-2-(o-chlorophenyl)-2-(p-chlorophenyl) ethane (o,p'-DDT)

(II)
1,1,1-Trichloro-2,2-(o-chlorophenyl) ethane (o,o'-DDT)

(III)
1,1,1-Trichloro-2,2-diphenyl ethane

(IV)
1,1,1-Trichloro-2,2-bis(hydroxy-phenyl) ethane

(V)
1,1,1-Trichloro-2,2-bis(acetoxy-phenyl) ethane

(VI)
1,1-Dichloro-2,2-bis(p-chloro-phenyl) ethylene

(VII)
1,1,1-Trichloro-2,2-bis(1-hydroxy-naphthyl) ethane

(VIII)
1,1,1-Trichloro-2,2-bis(1-acetoxy-naphthyl) ethane

(IX)
1,1,1-Trichloro-2,2-anhydro-bis-(2-hydroxy-naphthyl) ethane

(X)
(1,1,1-Trichloro-2-methyl-2-propanol)

(XI)
1,1,1-Trichloro-2,2-di-p-tolyl ethane

(XII)
1,1,1-Trichloro-2,2-bis(p-bromo-phenyl) ethane

(XIII)
1,1-Dichloro-2,2-bis(p-bromophenyl) ethylene

(XIV)
1,1-Bis(p-chloro-phenyl) ethane

(XV)
1,1,1-Trichloro-2,2-di-p-methoxy-phenyl ethane

(XVI)
1,1,1-Trichloro-2,2-bis[p-(n-propoxy-phenyl)] ethane

(XVII)
1,1,1-Trichloro-2,2-bis[p-(n-butoxy-phenyl)] ethane

(XVIII)
1,1,1-Trichloro-2,2-di-3,4-xylyl ethane

(XIX)
1,1,1,2-Tetrachloro-2,2-bis(p-chloro-phenyl) ethane

(XX)
1,1,2-Trichloro-2,2-bis(p-chloro-phenyl) ethane

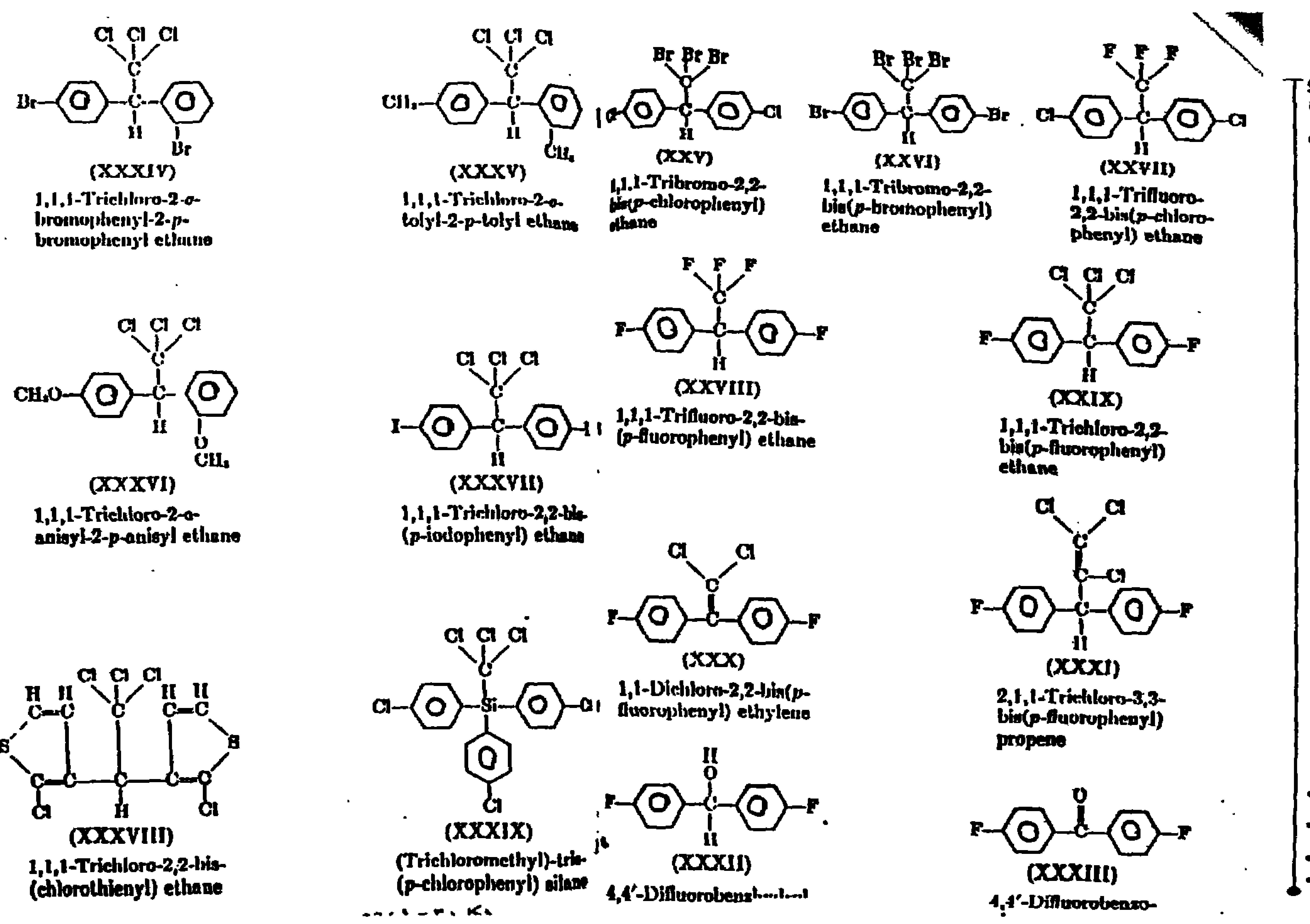
(XXI)
1-Chloro-2,2-bis(p-chloro-phenyl) ethane

(XXII)
1-(p-Chlorophenyl)-2,2,2-trichloro-ethyl ester of acetic acid

(XXIII)
1,1,1-Trichloro-2,2-bis(4-chloro-3-nitro-phenyl) ethane

(XXIV)
1,1,1-Trichloro-2,2-bis(p-tert-butylphenyl) ethane

شكل (٢): التركيب الكيميائى والبنائى لمشتقات الـ DDT



تابع شكل (٢): التركيب الكيميائي والبنائي لمشتقات الـ DDT

ثانياً: سادس كلوريد البنزين، واللندين

عرف سادس كلوريد البنزين كذلك كمركب كيميائى لسنوات عديدة قبل أن تكتشف خواصه الإبادية ضد الحشرات. ولقد صنع المركب فى البداية عام ١٨٢٥ بواسطة Michael Faraday، عرفت صفاته وتركيبه الكيميائى عام ١٨٣٦ ، كما عرفت ٤ مشابهات له. وعند بحث أسباب تضارب الفاعلية المشابه "جاما" وهى تسمية خاطئة من وجهة نظر علم الكيمياء، ويطلق عليه HCH، أو الجامكسان. ولقد أنتج من هذا المركب ١١ مليون رطلاً عام ١٩٥١ ، ويحضر المركب من كلورة البنزين فى وجود الضوء.

H CL H H CL CL H H CL CL H CL

، هكساكلورو سيكلوهكسان ،

ويوجد مركب هكساكلوروسيكلوهكسان فى ١٦ مشابهاً فراغياً. ويوجد السيكلوهكسان فى صورتين، هما: السيس، والترانس

CH_2 CH_2 CH_2 CH_2 CH_2 CH_2 (Cis)

CH_2 CH_2 CH_2 CH_2 CH_2 CH_2 (Trans)

ويتضح من هذه الأشكال أن ثلاث ذرات كربون توجد فى مستوى واحد، بينما توجد الذرات الثلاثة الأخرى فى مستوى آخر. وترتبط كل ذرة

كربون بذرة أيدروجين، وذرة كلور، لذا يمكن ترتيبها فى ١٦ مشابهاً، وتقع ذرات الكلور فى مستوى أعلى ذرة الكربون، بينما يقع الأيدروجين تحتها. وتختلف المشابهات فى مدى قابليتها للذوبان فى المذيبات العضوية. ويقاوم المركب فعل الحرارة، والأكسدة، والضوء، إلا أنه يتحلل فى وجود المواد القلوية، لذا يفقد فاعليته على الحشرات، وهو أكثر تطايراً من الـ (DDT)، ولكنه أقل ثباتاً منه. ولا تعتبر مخلفاته على النباتات شديدة السمية. وقد أوقف، أو تحدد استخدام هذا المركب بعد أن كشفت دراسات السمية على المدى الطويل عن دور المركب فى إحدى السرطانات، وهكذا الحال مع الـ (DDT). وتتمثل التوصية الوحيدة بسادس كلوريد البنزين، فى مصر، فى مكافحة النمل الأبيض تحت الأرض.

أما مركب اللندين مأخوذ من اسم مكتشف مشابه الجاما سادس كلوريد البنزين الباحث Van der Linden، والذى تمكن من تحضير مستحضر يحتوى على ٩٩٪ من مشابه الجاما ونظراً لهذه النقاوة العالية، وخلوه من الرائحة استخدم على نطاق واسع. ويحضر المركب باللبلوره من المذيبات المتخصصة، كما يجهز على صورة مساحيق قابلة للبلل، ومحاليل مائية، وأيروسولات، ومركزات قابلة اللاستحلاب. ونظراً للتكلفة العالية يستخدم اللندين على نطاق واسع فى محاليل رش لمكافحة الآفات المنزلية، ومعاملة التقاوى. إن اللندين مركب متطاير بدرجة محسوسة على درجة حرارة أعلى من حرارة الغرفة، مما يؤدى إلى استخدام المبخرات الكهربائية لمكافحة البعوض

والذباب، ولكن سرعان ما تكونت سلالات مقاومة من هذه الحشرات لفعل اللندين. وقد يرش على الأسطح الساخنة، أو يخلط بمواد قابلة للاشتعال، ثم يحرق فيتسامى اللندين وتقتل أبخرته الحشرات الطائرة. كذلك جهزت شموع الجامكسان لتطهير المخازن، وأماكن وجود بق الفراش، والبراغيث.

ويؤثر اللندين كسم معد، وملامس، ويؤثر كذلك على الحالة الغازية وهو مأمون الاستعمال، وسميته قليلة تساوى ١٠٠٠ ملليجم/كيلوجرام من وزن الجسم، إذا أخذ عن طريق الفم في الفئران، لذا يستخدم في مكافحة القراد والقمل على صور مغاطس للحيوانات، ويكافح به الجراد رشاً أو تعفيراً على صورة طعم سام. ويستخدم كذلك لمكافحة الحفار. ومن أشهر المستحضرات المستخدمة في مصر لمكافحة دودة ورق القطن، مسحوق الكوتن دست بمعدل ٨-١٢ كجم/فدان، وهو مخلوط من الـ (د.د.ت)، وسادس كلوريد البنزين (٣٪ مشابه جاما)، الكبريت، بودرة تلك، ولقد توقف استخدام هذا المخلوط لوجود بدائل حديثة أكثر كفاءة، وأمناً في الوقت الحاضر. كما استخدم مستحضر الـ (DDT)/ لندين ٣٠/٩ لمكافحة دودة القطن، وديدان اللوز.

ثالثاً: المركبات الحلقية الكلورينية "السيكلودايين"

يعتبر الكلوردين من أوائل مركبات هذه المجموعة، والذى تم تجهيزه في البداية بواسطة Hyman، ولكن أعلن عنه العالم kearns وزملاءه عام ١٩٤٥، ثم عرفت خواصه الإبادية ضد الحشرات فيما بعد، ومرت خطوات

التخليق بتفاعل الهكساكلوروسيكلوبنتاديين مع السيكلوبنتاديين بتفاعل أطلق عليه Diels-Alder كما يلى:

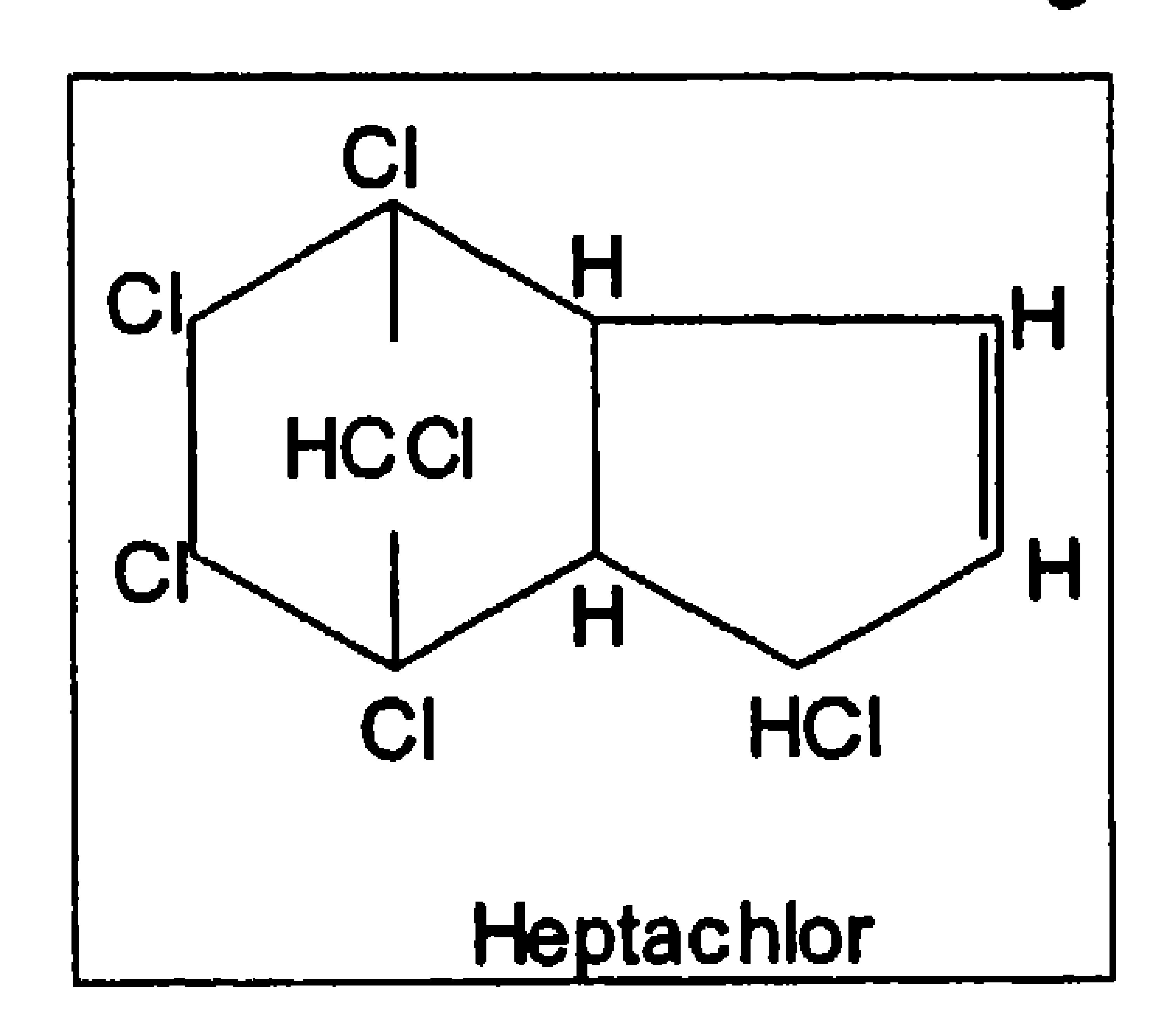
ويذاب المركب الناتج فى رابع كلوريد الكربون، ثم يعامل بغاز الكلور حيث تنكسر الحلقة الخماسية، ثم يدخل الكلور، ونحصل على الكلوردين.

(كلوردين سيس) (كلوردين ترانس)

وهناك مشابهات Endo وExo، ولم يتمكن الباحث مارش من عزلهما. وبالطبع – فإن إحدى المشابهات شديدة السمية عن الأخرى، فالجرعة النصفية القاتلة LD_{50} لبقة حشيشة اللبن ٤٧، ٤٥٩ على التوالى. ولقد أمكن تجهيز الكلوردين على صورة مركزات قابلة للاستحلاب، ومحاليل ومساحيق قابلة للبلل، ومساحيق تعفير. ويتحلل الكلوردين بفعل المواد القلوية. لذا.. يجب تجنب خلطه بالكبريت الجيرى، ومزيج بوردو، وزرنيخات الكالسيوم. ولا يسبب الكلوردين أية أضرار على النباتات، إذا استخدم بالتركيزات الموصى

بها، وتماثل سميته على الحيوانات الـ (DDT). وتساوى الجرعة النصفية القاتلة على الفئران ٢٢٥ إلى ٢٥٠ ملليجرام/كجم، من وزن الجسم. ويسبب الكلوردين على المدى الطويل ضرراً كبيراً على الكبد، لذا لا ينصح باستعماله على المواد الغذائية، والمحاصيل الخضراء. ولقد أوقف استخدام هذا المركب فى مصر بعد ثبوت التأثيرات السامة الرهيبة كالسرطانات وغيرها.

وهناك مركب آخر يوجد فى الكلوردين التجارى عند التحضير، وهو الهبتاكلور. ولقد أمكن فصله وتنقيته من الكلوردين الخام، ويتميز هذا المركب بمقاومته للتحلل القلوى، لذا يمكن خلطه مع العديد من مبيدات الآفات. وتعتبر سميته على الثدييات أكثر من الكلوردين (ج ق ٥٠ = ٩٠ ملليجم/ كجم عن طريق الفم). وهناك العديد من المركبات التى أمكن فصلها من هذه التفاعلات من أهمها الهكساكلور، والذى لا يتحلل بالقلويات، وتكون فاعليته على الحشرات أقل من الكلوردين، وكذلك مركب نوناكلور (تراى كلور ٢٣٧) الذى يتحلل بالقلويات، علاوة على العديد من المشابهات.



Heptachlor

وفى عام ١٩٤٨ أمكن تحضير مركب جديد هو الألدرين، ويختصر HHDN، وهو أحد مشتقات النفثالين.

(ألدرين)

CL C, CLC, CLC, CCL$_2$, C, Cl, H C, C H, H C, CH$_2$, C H, CH, CH

والمشابه الفعال للألدرين هو خليط (endo-exo)، وهذا المركب ثابت كيميائيا، لا يتحلل بالقلويات ولا بالأحماض، ولكنه يتفاعل مع الهالوجينات وغيرها من المواد الأخرى. وتعتبر الأكسدة من أهم التفاعلات، حيث ننتج مشتقات الإيبوكسى، ويعد مركب الديلدرين من أكثرها فعالية. لقد ثبت الفعل الإبادى الفورى القوى للألدرين. وعلى النقيض.. لا يتبق له أثر طويل، حيث يستمر مفعوله لمدة ثلاثة أسابيع. وفى نهاية ١٩٥٠ تم عزل مشابه للألدرين أطلق عليه الأيزودرين، والذى يتبع تركيبات (endo-endo). ولم يجد فرصة فى التطبيق الميدانى نظراً لارتفاع سميته على الثدييات (ج ق ٥٠ على الفئران ١٢-١٧ مللجم/كجم).

ويختصر مركب الديلدرين برمز (HEOD)، وهو ناتج من أكسدة الألدرين كما سبق القول. وهو مركب ثابت بالرغم من وجود رابطة الإيبوكسى المقاومة للتحلل فى وجود الأحماض والقلويات. وهو مركب شديد السمية للعديد من الحشرات، ويعمل كسم معد وملامس فى نفس الوقت، متفوقا فى ذلك على

الـ(DDT)، والألدرين. ولا يضر بالنباتات المعاملة إذا استخدم بالتركيزات الموصى بها، ولكنه شديد السمية على ذوات الدم الحار. وتساوى سميته الحادة ج ق ٥٠ ١٠٠ مللجم/كجم.

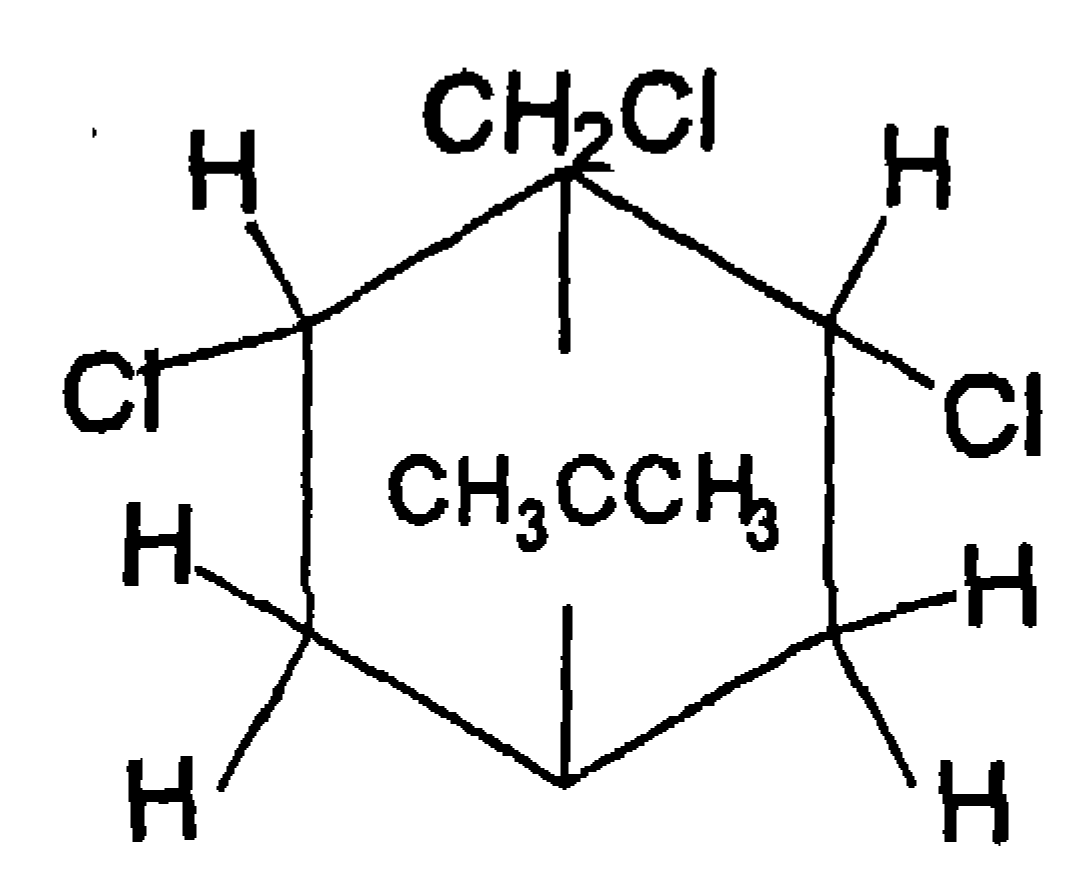
(ديلدرين)

ويمتص هذا المركب عن طريق الجلد، تاركاً مخلفات كبيرة على المواد الغذائية نظرا لثباته العالى فى البيئة. ولا يسمح باستخدامه فى مصر لسميته العالية.

ويعتبر الأندرين مشابه للديلدرين وهو لا يتحلل بالقلويات. بينما تعيد الأحماض ترتيب الجزئ، وتفقده كفاءته على الحشرات؛ لذا يقبل المركب الخلط بالعديد من المبيدات فيما عدا تلك المركبات التى لها تأثيرات حامضية. وتوجد العديد من المستحضرات، مثل: المركزات القابلة للاستحلاتب، والمساحيق القابلة للبلل، ومساحيق التعفير. ولا يحدث الأندرين تأثيرات ضارة على النباتات بالتركيزات الموصى بها، وهو شديد السمية على الثدييات (ج ق ٥٠ تتراوح من ١٠–٣٥ مللجم/كجم) على الفئران؛ مما يستعدى عناية خاصة عند التطبيق.

ولا يمكن أن نغفل مركب التوكسافين Toxaphene، لارتباطه بحدوث الإصابة الوبائية لدودة ورق القطن فى مصر فى أواخر الستينات نتيجة للاستخدام العشوائى لهذا المركب، وذلك لمكافحة آفات القطن. وهو أحد

مشتقات الكامفين المكلور، ويعتبر مخلوطاً من مركبين. ويفقد المركب الكلور بالتسخين، والأشعة فوق البنفسجية والقلويات. ويتلف التوكسافين العبوات في وجود الرطوبة؛ لذا لا يجب خلطه بالمواد ذات التأثيرات القلوية، كما أنه ذو تأثير بطئ على الحشرات ولا يضر بالنباتات. وتبلغ سميته الحادة ج ق ٥٠=٦٠ مللجرام/كجم من وزن الجسم، كما يتحلل المركب بسهولة في التربة.



Toxaphene

الفصل الخامس

المبيدات الفوسفورية العضوية

Organophosphorus Insecticides

مقدمة ونظرة تاريخية

لا يمكن لأى مشتغل فى مجال المبيدات ومكافحة الآفات أن ينسى، أو يتجاهل ما حدث عام ١٩٦٠ م فى مصر، عندما هاجمت دودة ورق القطن الزراعات القطنية فى مختلف أنحاء البلاد بشراسة، وبصورة وبائية رهيبة مما سبب خسارة كبيرة فى المحصول. وقد نتج هذا الوضع من جراء الاستخدام المتكرر، غير الواعى لمبيد التوكسافين لمكافحة دودة ورق القطن، وديدان اللوز مما أدى لتكوين السلالات الشديدة المقاومة من الحشرة لفعل المركبات الكلورينية. ولم ينقذ القطن فى ذلك الوقت إلا مبيد يتبع مجموعة المبيدات الفوسفورية العضوية، وهو الدبتركس. وقد أدت خطورة الحالة إلى عمل جسر جوى بين مدينة كولون بألمانيا الغربية والقاهرة. ومنذ ذلك الوقت احتلت المبيدات الفسفورية مكاناً متميزاً فى مكافحة الآفات فى جميع أنواع الزراعات المصرية الخاصة بالمحاصيل الحقلية، والخضروات، والفواكه، وكذلك الآفات التى لها علاقة بالصحة العامة.

جدول (٦): الخواص الطبيعية الكيماوية والخواص البيولوجية لبعض المبيدات الفوسفورية العضوية

الاسم العام	الذوبان في الماء ٢٠-٢٥ م°	الضغط البخاري مم زئبق/ ٢٠ م°	الصمود	ج ق ٥٠ مللجم/كجم/ ذكور فئران	الخواص الجهازية (باستعمال الرش على المجموع الخضرى)
Dichlorovs دايكلورفوس	١٠,٠٠٠ جزء في المليون	١,٢ × ١٠$^{-٢}$	منخفض	٢٥-٥٦	ليس له
Dimethoate دايمثويت	٢٥,٠٠٠ جزء في المليون	٨,٥ × ١٠$^{-٦}$	معتدل	٣٢٠	له
ديمتون اس ميثيل Dematon-S-methyl	٣٣,٠٠٠ جزء في المليون	٣,٦ × ١٠$^{-٤}$	معتدل	٥٧	له
Malathion ملاثيون	١٤٥ جزء في المليون	١,٢ × ١٠$^{-٤}$	منخفض معتدل	٢٨٠٠	ليس له (شبه جهازى)
بيريميفوس-ميثيل Pirimiphos methyl	٥ جزء في المليون	١ × ١٠$^{-٣}$	معتدل	٢٠٠٠	ليس له (شبه جهازى)
Phorate فورات	٥ جزء في المليون	٨,٤ × ١٠$^{-٤}$	معتدل	٢	له

ويرجع انتشار استعمال المبيدات الفوسفورية العضوية إلى المميزات الآتية:

١- نشاطها الإبادى الحشرى والأكاروسى القوى وكفائتها ضد العديد من الحشرات والأكادوسات.

٢- سرعة تأثيرها على الآفات (سميتها البدائية عالية).

٣- انخفاض ثباتها في البيئات البيولوجية وتحطمها مع تكوين نواتج غير سامة للإنسان والحيوان.

٥- لبعض من هذه المركبات تأثير جهازى مما يقلل من الخطر على الحشرات المفترسة.

٦- معدل استعمالها منخفض لكل وحدة مساحة.

٧- تحطمها السريع فى التربة والماء وسميتها المعتدلة للاسماك.

أما عيوبها فهى:

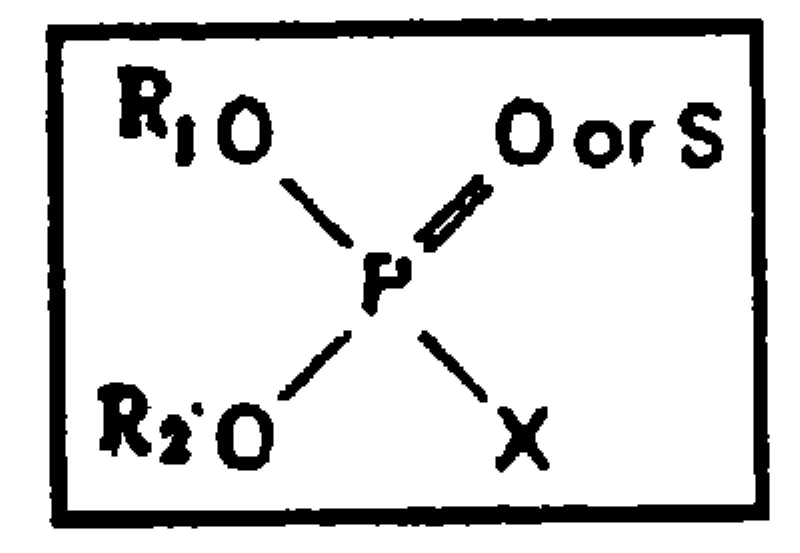
١- أن معظمها عالى السمية للإنسان والحيوان.

٢- السرعة النسبية فى ظهور سلالات حشرية مقاومة لفعل هذه المبيدات.

ونظرا للمدى الواسع الذى تتمتع به المركبات الفوسفورية العضوية فى خواصها الطبيعية الكيماوية وخواصها البيولوجية جعل لأفرادها مدى واسع فى الاستعمال فى الزراعة ومجال صحة الإنسان والحيوان وبعض منها تستعمل كمدخنات والبعض يعمل كسموم بالملامسة Contact poisons والبعض الأخر كمركبات جهازية. والبعض منها يستعمل فى وقاية المحصول من آفات البادرات، والبعض الأخر يستعمل قرب وقت الحصاد. فتلك التى تستعمل لمكافحة آفات البادرات ينبغى أن تكون أكثر صودا لتماشى ضرورة تكرار الرش أما التى تستعمل قرب وقت الحصاد فينبغى أن تتحطم بسرعة لتلاقى أخطار متبقياتها عند حصاد المحصول.

تركيب المبيدات الفوسفورية العضوية

معظم المبيدات الفوسفورية العضوية ذات تركيب عام



حيث R_2,R_1 عادة ما تكون مجاميع ميثيل أو إيثيل وهى غالبا ما تكون متماثلة فى الجزئ الواحد بينما (x) والتى تسمى المجموعة التاركة leaving group عادة ما تكون مجموعة أليفاتية أو حلقية متجانسة. وأحيانا ترتبط هذه المجموعة مباشرة بذرة الفوسفور إلا أنه غالبا ما يكون الارتباط عن طريق رابطة استرية (P-O-X) أو رابطة ثيواستر (P-S-X).

وبعض من التراكيب المختلفة لهذه المبيدات موضح بالجدول (٧) كما موضح به بعض الأمثلة من المبيدات الحشرية التى تنطبق عليها هذه التراكيب. ومن هذا الجدول نجد أن مجموعة مركبات الفوسفات Phosphates نجد أن أربع ذرات أكسجين تترتب حول ذرة الفوسفور. أما إذا استبدلت أحد ذرات الأكسجين بذرة كبريت يطلق على هذه المركبات الثيوفوسفات Thiophosphates أما إذا استبدلت ذرتين من ذرات الأكسجين بذرتين من ذرات الكبريت فإننا نحصل على مركبات داى ثيوفوسفات Dithiophosphates أما إذا استبدلت ذرة الأكسجين المرتبطة برابطة مزدوجة مع ذرة الفوسفور (P=O) بذرة كبريت فيطلق على مثل هذه المركبات ثيونفوسفات Thion phosphate (P=S). وفى حالة ارتباط كربون المجموعة التاركة (X) مباشرة بذرة الفوسفور فيطلق على مثل هذه المركبات فوسفونات phosphonates وهذه المركبات لها مركباتها الشبيهة والتى تسمى ثيوفوسفونات Thionophosphonate وبالإضافة إلى ذلك فإن هناك بعض الحالات والتى فيها R-O-P تستبدل بواسطة R-P أو $(R)_2N$-P.

جدول (٧): المجاميع الكيماوية الرئيسية للمبيدات الفوسفورية العضوية

المجموعة	التركيب	أمثلة
١- الأرثوفوسفات Orthophsopates	$(R{-}O)_2P(=O){-}O{-}X$	مثل: الجاى كلورفوس – ميفينفوس Mevinophos - Dichlorvos
٢- ثيونفوسفات Thionphosphates (Phosphorothionates)	$(R{-}O)_2P(=S){-}O{-}X$	مثل: ديازينون Diazionon باراثيون parathione بيريمفوس ميثيل – إيثيل Pirimiphos (methyl and ethyl)
٣- ثيولوفوسفات Thiolphosphates (phosphorothiolates)	$(R{-}O)_2P(=O){-}S{-}X$	مثل: Demeton-S-methyl
٤- داى ثيوفوسفات Dithophophates (phosphorothiolothionates)	$(R{-}O)_2P(=S){-}S{-}X$	مثل: الدا ايمثويت Dimethoate مالاثيون Malathione فورات Phorate
٥- فوسفونات Phosphonates (isomeric phosphnates exist, as do related thiophosphonates)	$(R{-}O)_2P(=O){-}X$	مثل: تراى كلورفون Trichlorphon
٦- بيروفوسفو أميدات Pyrophosphoramides	$(R_2N)_2P(=O){-}O{-}P(=O)(NR_2)_2$	مثل: Schradan

ولا ينعكس التنوع فى تركيب المركبات الفوسفورية العضوية ليس فقط على الاختلاف فى خواصها ولكن أيضا فى الميكانيكية التى تهاجم بها هذه المركبات داخل الكائن الحى مما أضفى عليها ميزتين: الأولى: الاختيارية Selectivity والتى تحدث نتيجة الاختلاف فى كمية أو نشاط الأنزيمات المختلفة فى الأنواع المختلفة، الثانية تعدد الأنواع والأماكن الممكن مهاجمتها بالأنزيمات والتى تقلل من خطر تكون قوة تحمل للمركبات الفوسفورية العضوية والأنواع الأساسية من الأنزيمات التى يمكن أن تهاجم الروابط المختلفة فى المركبات الفوسفورية العضوية موضحة بالشكل الآتى (شكل ٣):

شكل (٣): ميكانيكية مهاجمة الأنزيمات للروابط المختلفة فى المربكات الفوسفورية

الاستعمالات التطبيقية للمبيدات الفوسفورية العضوية

تستعمل معظم المبيدات الفوسفورية العضوية لمكافحة المن والحشرات الصغيرة ذات الأجسام الرهيفة ولكن العديد من لمركبات الحديثة تكون فعالة ضد العديد من الآفات.

ويمكن تقسيم المبيدات الفوسفورية العضوية على حسب استعمالاتها التطبيقية (ويفضل هذا التقسيم هنا عن التقسيم على حسب التركيب الكيماوى) إلى تحت مجاميع.

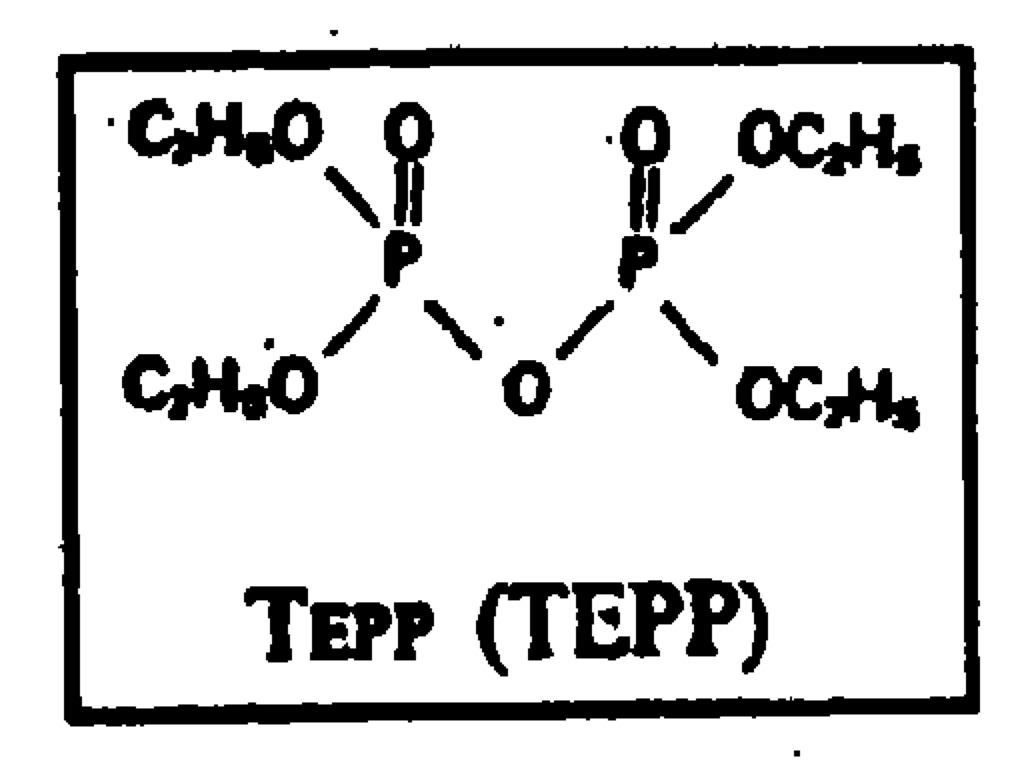
١- تحت المجموعة الأولى

المركبات الفوسفورية العضوية منخفضة الصمود ذات التأثير بالملامسة

Low persistence contact poisons

١- رباعى إيثيل بيروفوسفات Tetraethyl pyrophosphate, TEPP

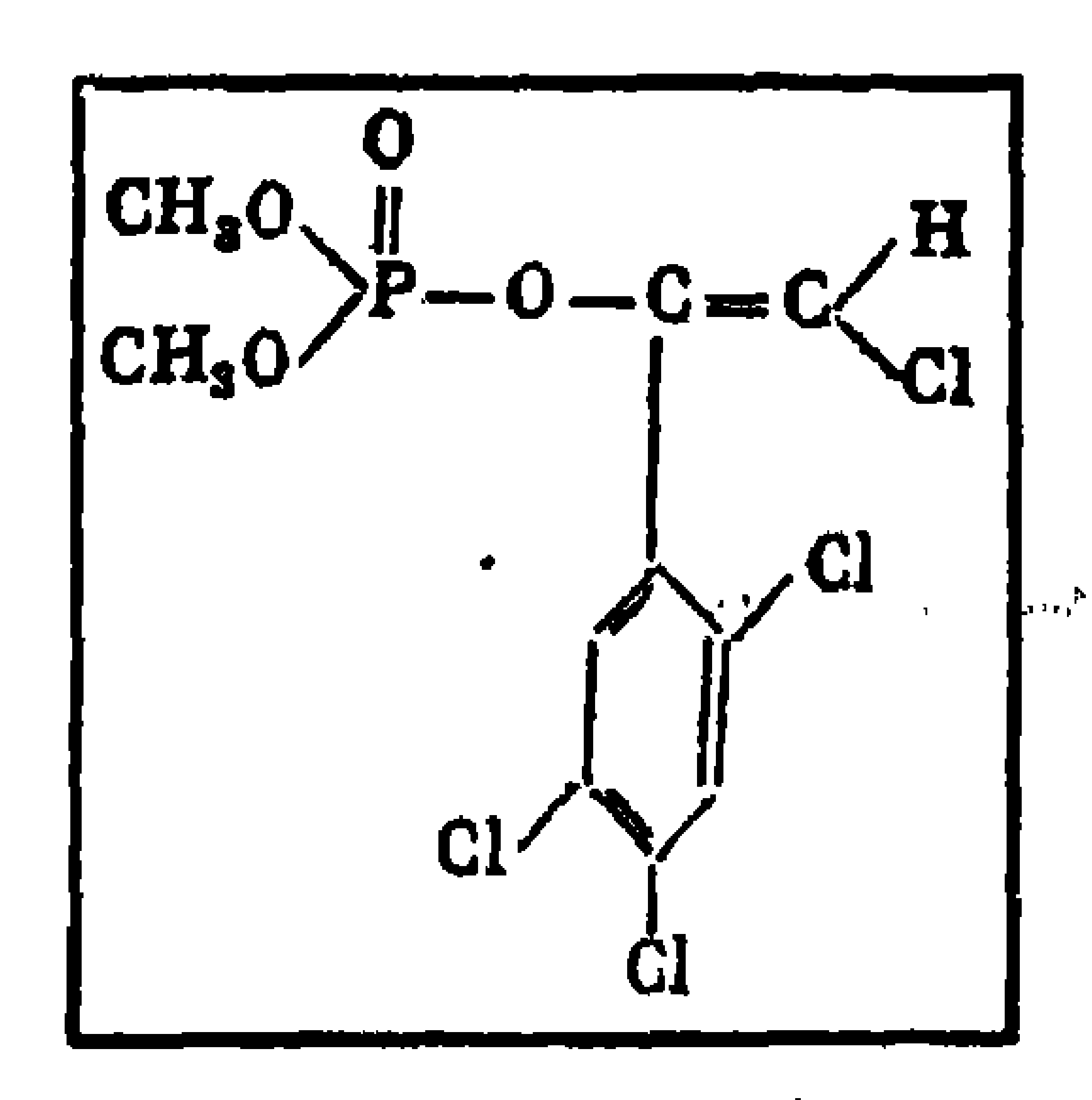
وهو واحد من أقدم المبيدات التجارية التى كانت تستعمل قديما ولكنها نادرا ما تستعمل الآن.



TEPP (TEPP)

وهذا المركب يذوب فى الماء ومنخفض الثبات ولكنه سام جدا (شديد السمية) للفقاريات إذا سقطت نقطة واحدة منه فى العين تكون قاتلة و ج ق ٥٠ له هى ١ ملليجم / كجم.

٢- جاردونا Tetrachlorvinphos (Gardona)



والمادة الفعالة هنا هى

(2-chloro-1-(2,4,5-trichlorophenyl vinyl dimethyl phosphate)

والمركب منخفض الصمود نسبيا – تطايره منخفض وله درجة ثبات عالية للحرارة ودرجة ثبات كيماوى معتدلة ولكن فى البيئة القلوية يتحلل إلى ثنائى ميثيل حامض الفوسفوريك.

$$(CH_3O)_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}-O-\underset{C_6H_2Cl_3}{C}=C\begin{smallmatrix}H\\Cl\end{smallmatrix} + H_2O \xrightarrow{pH>8.0} (CH_3O)_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}-OH + \underset{C_6H_2Cl_3}{\overset{O}{\overset{\|}{C}}}-\overset{Cl}{\overset{|}{C}}H_2$$

ويصمد هذا المركب على الأسطح المعاملة من ١٢-١٥ يوم، وعندما ينفذ في أنسجة النباتات يتحطم بسرعة إلى نواتج غير سامة.

وهذا المبيد سم معدى وباللامسة وله سمية مبدئية عالية وفترة وقاية متوسطة وهو عالى السمية لليرقات والطور الكامل للحشرات حرشفية الأجنحة وثنائية الأجنحة، الخنافس ولكنه فى الحقيقة لا يؤثر على الحشرات الماصة والعناكب. وبعد رش المبيد يحدث زيادة في عدد العناكب أكله النباتات.

وهذا المبيد متوسط (معتدل) السمية للنحل والحشرات المفترسة وهذه المادة تنتمى إلى المركبات منخفضة السمية للثدييات حيث ج ق ٥٠ هى ٣٩٥٥ ملليجرام/كجم للفئران وتتراكم بصورة بسيطة جدا ولها سمية منخفضة عن طريق الجلد أو التنفس. وتتحطم بسرعة داخل الإنسان أو الحيوان وتفرز فى البول.

وفى النظم البيولوجية يتحطم الجاردونا بطريقتين: التحلل مع تكون dimethyl phosphoric and 2,2,4,5-tetrachloroacetophenone.

وحدوث o-demethylation ليتكون desmethyl tetrachlorvinophos.

ويستخدم هذا المبيد على صورة مسحوق قابل للبلل ٥٠٪ أو ٧٠٪ ويستعمل لمكافحة دودة ثمار العنب فى العنب وذبابة الفاكهة فى الخوخ والبرقوق، المشمش ولمكافحة دودة ورق القطن فى الخضر عامة، ودودة ثمار الرمان فى الرمان وثاقبة ثمار الزيتون ودودة أوراق الزيتون الخضراء وحفار ساق الكرنب ودودة ثمار التفاح. ويراعى عدم رش المحاصيل أو الأشجار قبل جمعها بمدة ٢٠ يوم على الأقل.

<u>٢- تحت المجموعةالثانية: المركبات شبه الجهازية Quasi-systemic compounds</u>

وأفراد هذه المجموعة منخفضة الذوبان فى الماء ولكنها تذوب فى الدهنيات ويختلف ثباتها الكيماوى ولكنها تتميز عامة بصمودها لأيام قليلة إلى أسابيع قليلة بعد استعمالها رشا على النباتات ولذا ممكن اعتبارها سموم بالملامسة صامدة persistent contact poisons وحبها للذوبان فى الدهون يجعلها قادرة على اختراق طبقة الكيوتيكل الشمعية لأوراق النباتات وتنتشر لمسافات قصيرة من نقطة ملامستها للأوراق وأحيانا تصل إلى السطح السفلى للورقة وهذه الخاصية جعل لأفراد هذه المجموعة خاصية مكافحة الحشرات على النباتات الصغيرة مثل الفراولة حيث أن الرش المباشر لا يقوم عمليا بملامسة كل أسطح الأوراق وأنه مجرد امتصاص هذه المواد فإنها لاتزول بماء المطر.

وذوبان أعضاء هذه المجموعة المنخفض فى الماء (المحاليل المائية) جعل كمية صغيرة جدا من هذه المركبات تنتقل خاصة بعد استعمالها على جذور

النبات وميزة أخرى لمعظم هذه المبيدات أنه يحدث لها تنشيط قبل أن تصل إلى مكان تأثيرها في الجهاز العصبى للحشرة وحيث أن التنشيط يعتبر عملية أكسدة مما يجعل الناتج أكثر قطبية عن الجزئ الأصلى لذا فإنه يكون له بعض الفعل الجهازى فى الوقت الذى فيه الجزئ الأصلى غير جهازى.

وتشتمل هذه المجموعة على عدد كبير نوعا ما من المبيدات ولذلك قسمت إلى ثلاث عائلات رئيسية: عائلة الملاثيون، عائلة الباراثيون، عائلة المركبات التى تحتوى أعضاء فيها المجموعة التاركة تكون حلقة غير متجانسة.

وتختلف السمية للثدييات من مركب لأخر فالباراثيون سائل سام جدا ذو سمية حادة عن طريق الفم للفئران حيث ج ق٥٠: ٣-١٠ ملليجرام/كجم من وزن الجسم والميثيل باراثيون والذى استعمل بكثرة فى الولايات المتحدة الأمريكية أقل سمية نوعا ما بينما السوميثيون يكون أكثر أمانا حيث أن ج ق٥٠ له هى ٢٥٠ ملليجرام/كجم وزن الجسم.

وبعض أفراد هذه المجموعة تكون صامدة بدرجة كبيرة لدرجة أنها تسبب مشاكل بيئية عندما تستعمل على المحاصيل القابلة للأكل بالقرب من ميعاد الحصاد وحديثا أدخلت مواد أقل سمية وأقل صمودا فمثلا الملاثيون ج ق٥٠ له ٢٨٠٠ ملليجرام/كجم والذى فيه أصدرت وزارة الزراعة البريطانية توصيات باستخدامه يوم أو يومان قبل الحصاد بينما مركب الديازينون هى أسبوعان وللباراثيون أربعة أسابيع وتشتمل هذه المجموعة على عائلات هى:

١- عائلة الملاثيون Malathion Family

المالاثيون: مبيد حشرى – أكاروسى ويعتبر واحد من أشد المبيدات أمانا للثدييات رمزه.

$$(CH_3O)_2\overset{\overset{S}{\|}}{P}-S-\underset{CH_2\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5}{CH}\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5$$

DIETHYL MERCAPTOSUCCINATE, *S*-ESTER WITH *O,O*-DIMETHYL PHOSPHORODITHIOATE

والمالاثيون النقى سائل صافى لا لون له درجة غليانه ١٥٦– ١٥٧°م٠/٧زئبق أما المركب الخام فهو بنى وله رائحة الثوم وقابل للامتزاج مع معظم المذيبات العضوية وشحيح الذوبان فى الماء (١٤٥ جزء فى المليون) يتحلل على pH خمسة أو ثمانية ويتحطم على درجات الحرارة المرتفعة.

يقتل المالاثيون الحشرات بالملامسة أو بالتأثير البخارى وأيضا يعمل كسم معدى (ضغطه البخارى ١,٢٥ x ١٠$^{-٤}$ مم زئبق/٢٠°م). ويستعمل لمكافحة العديد من الحشرات والعنكبوت. مثل المن والحلم والحشرات القشرية والذباب والبعوض والنمل والقراد وديدان اللوز وسوس اللوز والعناكب ونطاطات الأوراق وصانعات الأنفاق وغيرها وعلى ذلك يستعمل المالاثيون لمكافحة الحشرات المنزلية وافات الخضر والفاكهة. والمركب سميته ضئيلة جدا للثدييات إذ يبلغ الـLD_{50} له ٢٨٠٠ ملليجم/كجم – وهو يتحطم فى كبد الثدييات.

وترجع اختيارية المالاثيون إلى وجود مجموعات الكربوكسيل في تركيبه وهى حساسة للتحلل بواسطة إنزيمات الثدييات. وعلى ذلك فإن إدخال أى مجموعة جزيئية حساسة للتحلل اختياريا بواسطة إنزيمات الثدييات من أهم الاعتبارات فى تصميم المبيدات الحشرية الجديدة.

٢- عائلة الباراثيون The parathion Family

تحتوى هذه العائلة على ثلاثة أعضاء رئيسية هى الباراثيون والميثيل باراثيون والفينتروثيون (سوميثيون). والباراثيون أكثر صمودا عن الميثيل باراثيون وأكثر صمودا بشدة عن الفنتروثيون Fenitrothion وتركيباتها البنائية هى:

$(C_2H_5O)_2P(=S)-O-C_6H_4-NO_2$

PARATHION
O,O-DIETHYL *O-p*-NITROPHENYL PHOSPHOROTHIOATE

واستعمالاتها الزراعية متشابهة في معظم المناطق إذ تستخدم لمكافحة المن وصانعات الأنفاق والسوس Weevils والـSawflies ولكل منهم استعمالات خاصة ففى بريطانيا يستعمل الباراثيون لمكافحة البق الدقيقى والحشرات القشرية، نيماتودا عقد الجذور root-knot-nematodes وقمل الخشب woodlice بينما المبيد الأقل سمية وهو السوميثيون فيستعمل لمكافحة خنافس الدقيق وخنافس الحبوب وسوس الحبوب.

١- *الباراثيون*

مبيد حشرى أكاروسى يعمل كسم بالملامسة أو كسم معدى والاسم الكيماوى له هو O,O-Diethyl O-p-Nitrophenyl Phosphorothioate.

الباراثيون النقى سائل عديم اللون وتقريبا لا رائحة له، ولكن الناتج التجارى سائل بنى داكن له رائحة الثوم: يذوب جزئيا فى الماء (٢٠-٢٥ جزء فى المليون)، ولكنه يذوب أو يمتزج كليه فى الكحولات والاسترات، والإيثيرات والهيدروكربونات العطرية. ويتحلل ببطه فى الماء ليكون البارانيتروفينول، والداى ايثيل ارثوفوسفوريك. Diethyl orthophosphoric acid

والوقت اللازم لتحلل ٥٠٪ من المركب هو ١٢٠ يوم ولكن يحدث هذا التحلل بسرعة جدا فى المحلول القلوى. ضغطه البخارى ٠,٦ x ١٠$^{-٥}$ مم زئبق على درجة ٢٠°م.

ولقد وجد أن للباراثيون فعالية شديدة لمكافحة العديد من الحشرات مثل المن aphids، الخنافس beetles، حشرات من حرشفية الأجنحة وصانعات الأنفاق ونطاطات الأوراق وكذا العديد من الآفات التى توجد على أشجار الفاكهة والقطن والخضر ومحاصيل المراعى، واستعمل أيضا فى مكافحة العديد من أنواع حشرات التربة إلا أن هذا المركب ذو سمية شديدة للثدييات حيث ج ق ٥٠ (LD_{50}) له ٣,٦ ملليجم/كجم لذكور الفئران، ١٣ ملليجم/كجم لإناث الفئران ونظرا لشدة سميته للثدييات استبدل بمركبات أخرى مثل الميثيل باراثيون والفينتروثيون.

٢- الميثيل باراثيون

مبيد حشرى أكاروسى يعمل كسم بالملامسة وكسم معدى واسمه الكيماوى O,O-Dimethyl O-P-Nitrophenyl phosphorothiate

$$(CH_3O)_2P(=S)-O-C_6H_4-NO_2$$

الميثيل باراثيون مركب ذو بللورات بيضاء درجة انصهارها ٣٥-٣٦°م أما المنتج التجارى فهو سائل ذو لون عنبرى. والمركب أقل ثباتا من الباراثيون ويتحلل بسرعة أكبر من المحاليل القلوية – ضغطه البخارى ١x ١٠^-٥ مم زئبق عند درجة ٢٠°م. وسميته للحشرات مشابهة لسمية الباراثيون وعامة فهو يستخدم لمكافحة نفس الأنواع من الآفات التى يستخدم الباراثيون فى مكافحتها (المن – نطاطات الأوراق – حفارات الأرز – العناكب – ديدان اللوز – سوس اللوز – الصراصير – بق الفراش – البعوض – الذباب الأبيض – التربس والذباب وغيرها من الآفات) وكان فى سنة ١٩٧١ المبيد الفوسفورى رقم ١ فى الولايات المتحدة الأمريكية وسميته للثدييات أقل من سمية الباراثيون إلا أنها ما تزال سمية مرتفعة إذ أن ال LD_{50} له = ١٤ ملليجم/كجم.

٣- الكلورثيون *Chlorthion*

O,O-Dimethyl O-3-Chloro-4-Nitrophenyl phosphorothiate

إن إضافة ذرة الكلورين للتركيب خفض سمية مشابه الباراثيون هذا للثدييات إذ تبلغ الـ LD_{50} للفئران ٨٨٠–٩٨٠ ملليجرام/كجم. خواصه الكيماوية وذوبانه وتحلله مشابهة للباراثيون وله أثر باق طويل.

٤- سومثيون *Sumithion (Fenitrothion)*

O,O-DIMETHYL *O*-(4-NITRO-*m*-TOLYL) PHOSPHOROTHIOATE

مبيد حشرى يعمل كسم بالملامسة وكسم معدى والمركب له فعل تبخيرى معتدل (ضغطه البخارى ٥,٤ x ١٠$^{-5}$ مم زئبق على درجة ٢٠°م). والجرعة القاتلة لـ٥٠٪ من الفئران الـ LD_{50} تتراوح ما بين ٢٥٠–٦٧٠ ملليجرام/كجم مما يدل على أنه مبيد اختيارى جدا. ولقد وجد أن له تأثير متبقى طويل جدا (أكثر من أربعة أمثال). إذا ما قورن بالميثيل باراثيون ضد حشرات الذباب المنزلى والبعوض.

ونظرا لاختياريته فإنه يستعمل بتوسع كبديل عن الباراثين والـDDT في مكافحة آفات الغابات.

٣- عائلة الديازينون The Diazinon family (with Heterocyclic leaving group)

من هذه المركبات التي تحتويها هذه المجموعة هي الديازينون والاكتليك (بيريميفوس ميثيل).

Diazinon	*Pirimiphos-Methyl (Actellic)*
diethyl 2-isopropyl-6-methylpyrimidin-4-yl phosphorothionate	dimethyl 2-diethylamino-6-methylpyrimidin-4-yl phosphorothionate

١- *الديازينون Diazinon*

والمادة الفعالة هي الديازينون:

O,O-Diethyl O-(2-Isopropyl-6-Methyl-4-pyrimidinyl phosphorothioate)

الديازينون النقي سائل زيتي عديم اللون يغلي على درجة ٨٩°م وهو فقير في ذوبانه في الماء ويذوب في معظم المذيبات العضوية. يتحلل بسهولة في الوسط القلوي والحامضي يتحلل في البيئة القلوية.

ومتبقيات المبيد فى التربة (١ مجم/كجم) ممكن التعرف عليها لمدة ١٢- ١٤ أسبوع بعد استعمال الديازينون المحبب. ولكن ٥٠٪ من المادة ممكن أن تتحطم فى أسبوعين إلى ثلاثة أسابيع وبالإضافة إلى العوامل الطبيعية والكيماوية فإن الكائنات الدقيقة microorganisms فى التربة تلعب دورا هاما فى هذه العملية وعند معاملة التربة به يمتص جيدا بواسطة جذور النباتات ويتحرك إلى أجزائه الخضراء ويتجمع فيها بتركيزه الإبادى. وهذا هو السر فى أن هذا المبيد يحمى النباتات الصغيرة من ٧-١٥ يوم ولم تكتشف متبقيات الديازينون فى المحاصيل. وعندما ترش النباتات الخضراء فإنه تم اكتشاف الديازينون فى الأوراق الخضراء خلال الـ٧-١٠ أيام الأولى.

ويتحطم الديازينون فى النبات بواسطة: (١) أكسدة الفوسفورثيوات إلى مقابلة الفوسفاتى (الديازوكسون diazoxone) متبوعا بتحلل الرابطة P-X مع تكون حامض الفوسفوريك ثنائى الإيثايل الغير سام، isopropyl-4-methyl-6-oxypyrimidine (٢) أكسدة مجموعة الأيزوبروبيل فى الحلقة متبوعة بالتحلل للرابطة P-X مع تحطم الحلقة الغير متجانسة وانطلاق ثانى أكسيد الكربون.

وبجرعاته الموصى بها لا يحدث تأثيرات سامة للنباتات. الديازينون سم بالملامسة وجهازى وشديد السمية ليرقات ثنائية الأجنحة ويرقات الخنافس خاصة السوس والأنواع المختلفة للمن والديدان القارضة ومدى وقايته للنباتات المعاملة من ٧-١٤ يوم.

وهذا المبيد من أهم المبيدات الحشرية (المبيد رقم ٣ فى الولايات المتحدة الأمريكية) التى تستعمل الآن وله سمية عالية نسبيا للثدييات عن طريق الفم وسمية معتدلة عن طريق الجلد إذ سميتها الحادة عن طريق الفم والجلد عن طريق تقدير ج ق٥٠ هى ١٥٠-٢٢٠ ملليجرام/كجم، ٥٠٠-٩٠٠ ملليجرام/كجم على التتابع، والأوز والبط حساسة جدا للتسمم بالديازينون وله قوة إبادة عالية للحشرات فممكن مكافحة العديد من آفات التربة به، كذلك الذباب المقاوم للـDDT وآفات المنازل وكثير من حشرات الخضر والمراعى.

٢- الاكتليك *Pirimiphos-ethyl = Actellic*

المادة الفعالة هى:

O,O-dimethyl-O-(2-diethylamino-6-meth-yl-pyrimidin-4-yl phoshorothioate)

والاكتليك فى صورته النقية سائل ذا لون قشى تطايره منخفض يذوب جيدا فى المذيبات العضوية (البنزين – الكلوروفورم – كحول الإيثايل) وفقير الذوبان فى الماء وهو ثابت كيماويا فى الوسط القلوى والبيئة الحامضية القوية يتحطم إلى نواتج غير سامة.

والاكتليك يصمد من ١١ إلى ١٥ أسبوع على أسطح المخازن المعاملة والفقد الرئيسى الذى يحدث فى المادة الموجودة على السطح يرجع إلى التبخير. وفى الماء تبقى سمية الاكتليك من ٦-١١ أسبوع وفى التربة لا تحدث هجرة لهذا المركب بدرجة كبيرة ونصف عمره فى أنواع التربة المختلفة يصل إلى أربع أسابيع.

وبالمعدلات الموصى بها لا يكون له تأثير سمى للنبات ولا يغير من طعم نواتج هذه النباتات. وبعد معاملة النباتات يختفى بسرعة (من يومين إلى ثلاث أيام) وذلك نتيجة التبخير.

والاكتليك مبيد حشرى بالملامسة ومبيد أكاروسى ذو تأثير تبخيرى وشديد السمية للمن، البق والعناكب، الحشرات القشرية والبق الدقيقى والتربس وهى من الأنواع الماصة كما وأنه سام للـmandibulate (الخنافس ويرقاتها، يرقات caterpillars حرشفية الأجنحة، وفترة الوقاية له هى من ١٠-١٥ يوم).

سمية الاكتليك للثدييات منخفضة جدا حيث أن ج ق٥٠ له ٢٠٥٠ ملليجرام / كجم وكذلك سميته ضئيلة جدا عن طريق الجلد.

٣- الدورسبان Dursban

$(C_2H_5O)_2P(=S)-O-$ (3,5,6-trichloro-2-pyridyl)

O,O-DIETHYL *O*-(3,5,6-TRICHLORO-2-PYRIDYL) PHOSPHOROTHIOATE

وهو سم يعمل بالملامسة أو كسم معدى وله تأثير متبقى طويل فى التربة وقصير نسبيا على النباتات والمركب فعال ضد حشرات التربة ويرقات حرشفية الأجنحة وحشرات المنازل (المن – ديدان اللوز – وسوس اللوز – الديدان القارضة – نطاطات الأوراق – العناكب حفارات ساق الخوخ – الحشرات القشرية – الحلم التربس – القراد – الذباب الأبيض – النمل الصراصير وغيرها) والمركب غير سام للنبات بالتركيز الموصى به ونظرا لسميته لبعض الكائنات المائية فإنه لا يستعمل فى البيئات المائية – سميته للثدييات عالية إذ تبلغ ج ق ٥٠ ٩٧–٢٧٦ ملليجم/كجم.

٤- ريلدان ***Reldan (chlorpyrifos-methyl)***

$(CH_3O)_2P(=S)-O-$ (3,5,6-trichloro-2-pyridyl)

O,O-DIMETHYL *O*-(3,5,6-TRICHLORO-2-PYRIDYL) PHOSPHOROTHIOATE

وهو مشابه ثنائى الميثيل للدروسبان وهو سم بالملامسة وسم معدى وله تأثير بخارى – ويكافح به آفات المنازل والحبوب المخزونة والذباب والبعوض

وآفات الخضر والفاكهة وذلك لانخفاض سميته ضد الثدييات حيث أن الجرعة الحادة القاتلة لخمسين فى المائة من الفئران المعاملة عن طريق الفم هى ٢١٤٠ ملليجم/كجم.

٣- تحت المجموعة الثالثة (المبيدات الجهازية) Systemic Insecticides

هذه المركبات تذوب فى الدهون ولكن لها درجة ذوبان عالية فى الماء عن المركبات المذكورة سابقا تحت المجموعة الثانية وعلى ذلك فإن ثابت التوزيع يجعلها تمر خلال طبقة الكيوتيكل الشمعية والأغشية الدهنية البروتينية ثم تذهب إلى الفيلم Phloem والزيلم xylem للنباتات المرشوشة. ومعظم هذه المركبات له درجة ثبات معتدلة وتصمد لمدة أيام أو أسابيع قليلة فى النبات.

ويجب أن نشير إلى أن كلمة جهاز systemic ممكن أن تستعمل للمواد التى لا تدخل عن طريق الأوراق بل تدخل عن طريق الجذور وتنقل إلى أعلا عن طريق العصارة وعمليا فإن المواد التى تدخل عن طريق الجذور يكون لها درجة ذوبان مائية فى النهاية المنخفضة لدى هذه المجموعة بينما معظم المواد التى تدخل عن طريق المجموع الخضرى ممكن أن تدخل عن طريق الجذور (بالرغم من أنه ليس من الضرورى أن تصل بسهولة إلى الجذور عن طريق التربة).

وللسموم الجهازية مزايا عن السموم الصامدة

١- لا تزول أو يزول تأثيرها بفعل ماء المطر.

٢- نتيجة حركتها فى النباتات فإنها تحمى هذه النباتات فى تلك المناطق التى لم يصلها محلول الرش.

٣- نتيجة انتقالها إلى المناطق النامية حديثا فإنها تحدث لها حماية.

٤- نظرا لما لها من تأثير ضعيف بالملامسة فإنها لا تؤثر على الكائنات النافعة الموجودة أثناء الرش مما يحدث انفجار للآفات. وتأثيرها السمى بالملامسة منخفض ينشأ نتيجة أن المادة المرشوشة تكون غالبا مثبط ضعيف لأنزيم الكولين استريز ويتكون السم الحقيقى من التأثير الميتابوليزمى الذى يحدث لها داخل النبات وبعض الأحيان يحدث لها هذا التحول داخل الحشرة إذا دخلتها المادة عن طريق الفم.

وتستعمل المبيدات الجهازية لمكافحة العديد من الآفات كله النباتات وهى ممتازة ضد المن وبعضها تستعمل ضد العناكب والعنكبوت الأحمر، وهى تستعمل أيضا لمكافحة المن الناقل للأمراض الفيروسية مثل موازيك الخيار وكذلك تستعمل لمكافحة sawflies, bulbflies, codling moth – صانعات الأنفاق leaf miners، السوس والمن الصوفى weevils-aphids.

والعديد من المبيدات الجهازية يقع تحت عائلات كيماوية تتميز بوجود مجاميع الثيوايثر والكاربامات.

١- المبيدات الجهازية من عائلة الثيوايثر

C_2H_5O S — possible hydrolysis here
C_2H_5O P S—CH_2—S—CH_2CH_3
oxidative activation here

Phorate

C_2H_5O S
C_2H_5O P S—CH_2CH_2—S—CH_2CH_3

Disulfoton

CH_3O O
CH_3O P S—CH_2CH_2—S—CH_2CH_3

Demeton-S-methyl

ويحدث لهذه المبيدات تغيرات ميتابلزمية يحدث عنها أكسدة ذرة كبريت الثيوايثر لتعطى السلفلوكسيدات والسلفونات.

—CH_2—S—CH_2—   —CH_2—S(=O)—CH_2—   —CH_2—S(=O)(=O)—CH_2—

Thioether $\xrightarrow[\text{NADPH, } O_2]{\text{mono-oxygenase}}$ sulphoxide $\xrightarrow[\text{NADPH, } O_2]{\text{mono-oxygenase}}$ sulphone

وهذه التغيرات عادة تكون مصحوبة بزيادة في السمية وزيادة تأثيرها المثبط لأنزيم الكولين استريز خارجيا. إذا أن الجرعة من سلفون الفورات والتى تثبط ٥٠٪ من نشاط الأنزيم تكون قيمتها ١٠/١ قيمة الجرعة التي تثبط نفس الأنزيم بواسطة الفورات نفسه وإزالة سمية أعضاء هذه العائلة detoxication يتم عن طريق التحلل كما هو موضح بالشكل السابق وفيه يزال شق الثيواثير وذلك بكسر الرابطة P-S عن كسر الرابطة S-C.

١- داى سيستون *Disulfoton = Di Syston*

وهو المشابهة ثنائى الثيول للديمتون.

$$(C_2H_5O)_2\overset{\overset{\displaystyle S}{\|}}{P}-S-CH_2CH_2-S-CH_2CH_3$$

اسم الكيماوى

O,O-diethyl S-2-(ethylthio) ethyl phosphorodithioate

والمركب النقى سائل عديم اللون أما المركب الخام فهو سائل زيتى أصفر غامق يغلى على درجة ٦٢°م/٠,٠١ مم زئبق لا يذوب فى الماء إلا بنسبة ضئيلة ٠,٠٦٦٪ ويذوب فى كل المذيبات العضوية وهو مبيد حشرى أكاروسى جهازى يستعمل فى معاملة بذور القطن ضد حشرات القطن المن والتربس وكذلك ضد الحلم mites وعندما تعامل التربة به فإنه ينتقل بسرعة إلى الساق فالأوراق وسرعة انتقاله عن هذا الطريق أكبر من سرعة انتقاله عن طريق الأوراق. سميته للثدييات مرتفعة جدا حيث أن LD_{50} تتراوح ما بين ٢,٦-١٢,٥ ملليجم/كجم ويمتص خلال الجلد.

٢- ثيمت = فورات *Phorate (Thimet®)*

مركب قريب من الديمتون واسمه التجارى ثيمت

$$(C_2H_5O)_2\overset{\overset{\displaystyle S}{\|}}{P}-S-CH_2-S-CH_2CH_3$$

O,O-DIETHYL *S*-(ETHYLTHIO) METHYL PHOSPHORODITHIOATE

وهو مبيد حشرى أكاروسى جهازى – بعد امتصاص المركب فى النبات يحدث له عملية أكسدة كالتالى:

$$(C_2H_5O)_2\overset{\overset{S}{\|}}{P}-S-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{S}-CH_2CH_3$$

Sulfoxide

$$(C_2H_5O)_2\overset{\overset{S}{\|}}{P}-S-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{\overset{\overset{O}{\|}}{S}}-CH_2CH_3$$

sulfone

وهذه النواتج هى المسئولة عن السمية الجهازية لهذا المبيد ونواتج الأكسدة هذه أكثر ذوبانا فى الماء وأقل ثباتا من المركب الأصلى وتتحلل بسرعة داخل النبات إلى نواتج غير سامة.

يستعمل هذا المركب لمكافحة آفات القطن والتربس ونطاطات الأوراق والعناكب ليس له سمية نباتية ماعدا إن سميته معتدلة لنباتات الكرنب – وتعامل به التربة واستعمل هذا المبيد فى مصر لمعاملة بذور القطن قبل زراعتها لمكافحة حشرات التربس والمن والدودة القارضة.

وهذا المركب سام جدا للثدييات حيث أن ج ق٥٠ له = ٢ ملليجم/كجم.

٣- المبيدات الجهازية الفوسفورية من عائلة الكاربامات

The carbamate family of systemic insecticides

وهذه المبيدات أساسا من الأميدات والتى تحتوى مجموعة حامض الكاربامايك Conhr فى السلسلة الجانبية مع ملاحظة أن حامض الكاربامايك هو أمينوفورميك أسيد amino formic acid ورمزه NH_2COOH ويحدث

تنشيط بالأكسدة عن طريق تأكسد P=S إلى P=O وذلك إذا وجدت. وعند وجود مجموعة CH_2-S-CH ممكن أن تتحول إلى Sulphoxide ويتم تحطيمها وهى تختلف إلى حدما عن الأمثلة السابقة حيث أن مجموعة الأميد amide (كاربامويل Carbamoyl) تتسبب فى وجود اختيارية فى السمية Selective toxicity (سمية اختيارية) فيوجد أنزيمات خاصة تسمى carboxylamidases تعمل على كسر هذه الرابطة وهذه الأنزيمات نشطة فى الفقاريات عن الحشرات وتوجد فى الـHepatic microsomes ومن أمثلة هذه المبيدات :

الدايمثويت Dimethoate

$$(CH_3O)_2\overset{S}{\overset{\|}{P}}-SCH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NHCH_3$$

Dimethoate

المادة الفعالة فى هذا المركب هى:

O,O-Dimethyl S-(methyl carbomoylmethyl) phosphorodithioate

المادة النقية توجد فى صورة بللورات بيضاء ذات رائحة تشبه رائحة الكافور تذوب جيدا بالماء (٢٥ مجم/لتر) وفى المذيبات العضوية ماعدا المذيبات الهيدروكربونية المشبعة وهو غير ثابت للحرارة وهو يتحطم بالحرارة بعد حدوث مشابه أو تحوله إلى مشابه P=O وهذا التحطيم يتم بسرعة فى وجود الأشعة فوق البنفسجية.

وفى البيئة المائية تتحلل المادة ومعدل التحلل يزيد بزيادة الـpH للمحلول وهذا يتم عن طريق كسر الروابط P-X و —C(=O)-N— مع تكوين نواتج أقل سمية والدايمثويت غير ثابت نسبيا عند تخزينه وسرعان ما يفقد سميته.

ويتحطم الدايمثويت بسرعة على أسطح النبات بتأثير الأشعة فوق البنفسجية والحرارة والماء ولكنه يحتفظ بسمية داخل النبات لمدة تصل إلى ٢٠ يوم. وهو يخترق أوراق أو جذور النبات بسهولة موضحا تأثيره الجهازى وبداخل النبات يتحرك بسرعة على طول الزيلم (من الجذور إلى الأجزاء الخضرية) ولكن حركته على طول الفيلم Phloem يقابل عقبات أو عوائق عقبات أو عوائق وعلى هذا فإن الدايمثويت عند رشه على المجموع الخضرى يبقى داخل الورقة.

ويتحطم الدايمثويت ببطئ فى الأنسجة الخضرية وتحدث ثلاث عمليات تسمى: تحلل الرابطة P-X، إزالة مجموعة الميثيل O-demethylation مع تكوين نواتج ذات سمية منخفضة، أكسدة P=S، إلى P=O أى المشابه الأكسجينى للدايمثويت وهو مثبط قوى لإنزيم الاستيل كولين استريز.

والدايمثويت لا يتلف النباتات بالتركيز الموصى به، حرق الأوراق لوحظ عند رش بعض أنواع الخوخ والمشمش ونباتات الزينة، ولوحظ أيضا تأثير سمى للنباتات عند استعمال تركيزات مرتفعة منه.

والدايمثويت مبيد حشرى الكاروسى ذو سمية مبدئية بالملائمة عالية وتأثير جهازى قصير ويستمر تأثيره الوقائى لمدة ١٥–٢٠ يوم وهو ذو سمية عالية للحشرات الماصة والثاقبة (المن، العنكبوت، الحشرات القشرية والبق والحقيقى) وإلى حد بسيط للحشرات mandibulate insects، ونظرا لسرعة نفاذه داخل النبات وتحطمه على سطحه فإن التأثير السام للمبيد على الحشرات النافعة، العناكب المفترسة يكون قصير.

ويتم تمثيل الدايمثويت داخل الحشرات والعناكب بنفس الطريقة التى تحدث فى النباتات ومن أكثر العمليات معنوية هى عملية تكوين المشابه الأكسجينى للدايمثويت وهو الأكثر سمية (P=O).

والدايمثويت معتدل أو متوسط السمية للثدييات حيث أن ج ق ٥٠ له هى ٢٣٠ ملليجرام/كجم وله سمية مزمنة ضعيفة وكذلك سمية ضعيفة للجلد.

وسمية للثدييات ٣٢٥/١ من سميته للحشرات ويرجع ذلك إلى اختلاف تمثيل هذا المبيد داخل كل من الثدييات والحشرات. ففى داخل الثيدييات ونظرا للنشاط العالى لإنزيمات amidases فإن تحلل الدايمثويت يسود مع تكون dimethyl carboxylic acid القليل السمية والذائب فى الماء.

ويوجد هذا المبيد على صورة مركز قابل للاستحلاب ٤٠٪ ويوجد منه أيضا محببات Granulated dimethoate.

٣– المبيدات الفوسفورية العضوية الجهازية الأخرى

وهذه بخلاف المجموعتين السابقتين وهذه هى التـى تحتـوى هـالوجين وتلك التى تحتوى مجموعة فينيل.

الدبتركس Trichlorfon (Dipterex®)

والمادة الفعالة هى: وهو من الفوسفونات

Dimethyl (2,2,2-Trichloro-1-hydroxyethyl phosphonate)

$$(CH_3O)_2\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{P}-\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C}HCCl_3$$

والمادة النقية بللورات بيضاء تذوب فى الماء (١٥٤ جم/لتر) وفى البنزين والكلورفورم والكحولات ذات الوزن الجزئ المنخفض وهيـدروكربونات العطريـة الكلورينية.

والمادة فى صورتها المتبللورة ثابتة جدا على درجة حرارة الغرفة ولكنهـا تتحطم فى المحاليل المائية ويزداد معدل التحلل بزيادة pH المحلول. ويـتحطم المبيد بسرعة خاصة فى وجود الضوء والمحاليل المخففة.

وفى الظروف الطبيعية يـتحطم الـدبتركس بسـرعة إلى نـواتج هـدم غـير سامة وفى التربة يساعد هذا التحطيم نشاط الكائنات الدقيقة والتى تحدث إزالة لمجموعة الميثيل من المادة الفعالة.

وفى الماء تتحطم المادة بواسطة إزالة كلوريد الهيدروجين وتكون الدايكلورفوس والمتبوع بالتحلل وتستمر هذه العملية من أيام قليلة إلى أسبوعين أو ثلاثة.

ينفذ الدبتركس إلى النبات عن طريق الجذور والأوراق ولكن نظرا لتحطمه السريع فإنه تأثيره المتبقي لا يكون طويلا. وقد أمكن التعرف على متبقياته فى النباتات من ٧–١٠ أيام بعد المعاملة. ومقدرة المبيد على الهجرة من الجذور إلى الأعضاء الخضرية للنباتات سمح باستعماله على صورة محببات أو بصبه تحت الجذور لمكافحة الديدان القارضة ويرقات ذباب الكرنب والجزر.

ولا يحدث الدبتركس سمية نباتية بالجرعات الموصى بها ولكنه فى الظروف الرطبة فإنه يحدث تلفا للأوراق والنموات الحديثة خاصة ذات العمر الصغير.

والدبتركس سم معدى وبالملامسة ذو سمية مبدئية عالية وتأثير وقائى قصير(إلى ٧ أيام) وتأثيره المعدى أكثر وضوحا عن الملاثيون والميثيل باراثيون والديازينون. والدبتركس ممكن أن يعمل جزئيا كمدخن وله تأثيرات واسعة على العديد من الآفات مثل يرقات الذباب وحرشفية الأجنحة وغشائية الأجنحة وبعض الخنافس وبعض الطفيليات الداخلية والخارجية لحيوانات المزرعة. وسميته منخفضة الآفات الماصة (المن والعناكب) والسوس وحيث أن تأثيره بالملامسة غير مرتفع لذا فإن الدبتركس أقل ضررا للكائنات النافعة entomofauna عن المركبات الفوسفورية العضوية الأخرى.

والدبتركس متوسط أو معتدل السمية للثدييات حيث أن ج ق٥٠ له ٦٣٠ ملليجرام/كجم وله خصائص تراكمية ضئيلة وله تأثير محلى مهيج للجلد.

<u>٤– تحت المجموعة الرابعة</u>

المبيدات الفوسفورية العضوية ذات التأثير التبخيرى

Organophosphorus compounds with a fumigant action

ومن أمثلتها الداى كلورفوس: Dichlorovos

وله عدة أسماء (Dichlorvos (DDVP, DDVF, Dichlorphos.

المادة الفعالة فى هذا المركب هى:

O,O-dimethyl 2,2,-dichlorovinyl phosphate

ورمزه البنائى

$$(CH_3O)_2\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{P}-O-CH=CCl_2$$

الدايكلورفوس DDVP فى صورته النقية سائل عديم اللون إلى عنبرى اللون يتطاير ذو رائحة عطرية يغلى على درجة ٧٤°م ودرجة تطايره ١٤٥ مجم/متر مربع على درجة ٢٠°م ويذوب فى معظم المذيبات العضوية ولكنه فقير الذوبان فى الماء (١٪).

الدايكلورفوس منخفض الثبات من الناحية الكيماوية إذ يتحلل مباشرة فى الماء وفى المحاليل القلوية مع تكون نواتج ذات سمية منخفضة:

ثنائى ميثيل حامض الفوسفوريك diethylphosphoric acid ٢:٢ ثنائى كلور فينيل-أ-ميثيل فوسفات وثنائى كلور اسيتالدهيد 2,2 dichlorvinyl-o-methyl phosphate.

$$(CH_3O)_2P(=O)-O-CH=CCl_2 + H_2O \rightarrow (CH_3O)_2P(=O)-OH + CHCl_2CHO$$

dimethylphosphoric acid

$$(CH_3O)_2P(=O)-O-CH=CCl_2 + H_2O \rightarrow (CH_3O)(HO)P(=O)-O-CH=CCl_2 + CH_3OH$$

2,2-dichlorovinyl O-methyl phosphate

والداى هو المثال العملى الأساسى للمركبات الفوسفورية والتى ضغطها البخارى عالى بدرجة كافية ليعمل كمدخن حيث ضغطه البخارى ١,٢ X ١٠$^{-٢}$ مم زئبق على درجة ٢٠°م وهو عالى إذا ما قورن بالتركيز المحتاج لقتل الحشرات وهو أكثر بمقدار ١٠–١٠٠٠ مرة عن الضغط البخارى لمعظم المبيدات الفوسفورية العضوية.

وأدخل الداى كلورفوس (DDVP) أساسا لمكافحة الذباب المنزلى ولكن وجد له تطبيقات أخرى في الصوب الزجاجية mushroom houses, green houses ويمكن أن يستخدم على هيئة أيروسول aerosol "كسائل" وعادة ما يجهز على صورة محلول صلب فى شرائط البلاستيك plastic strips والتى منها يتبخر ببطء وهو سام للآدميين ولكن سرعة تحطمه عادة ما يجعل المنطقة المرشوشة آمنة بعد ٢٤ ساعة وهو أيضا يستعمل على الماشية livestock لمكافحة الذباب والحشرات المشابهة.

والتطاير العالى النسبى للداى كلورفوس dichlorvos أدى إلى استعماله فى وقاية الأغذية فى المخازن، والداى كلورفوس يقتل الحشرات الحرة المعيشة وممكن أن تصل إلى معظم الخنافس الحية والموجودة فى غلاف الحبة kernels of grain.

وتركيب الداى كلوروفوس والطريقتين والمكنين لتحطيمه موضحة كالآتى:

وتحدث هذه التفاعلات عندما يخزن المركب فى ظروف رطبة، على الأسطح العاملة وبداخل النباتات وفى أحواض المياه وفى أجسام الحيوانات وهذا يحدد إلى حد ما مدى ثبات وسمية الدايكلورفوس.

ودرجة صمود السم على الأسطح الخاملة العاملة تعتمد على درجة حرارة ورطوبة الجو. فعلى الأسطح المسامية (الحبوب والحوائط) تكون ١٤ يوم، وعلى الزجاج والمعدن (٢٤ ساعة). وينخفض تركيز الدايكلورفوس فى الهواء بعد رشه على صورة أيروسول بمقدار الثلث خلال العشرين دقيقة الأولى وتنخفض إلى

الحد الأدنى من ساعتين إلى خمس ساعات. وهذا يسمح بإستعمال تجهيزات الدايكلوفوس على صورة أيروسول لمكافحة آفات الأبنية.

وينفذ الدايكلورفوس جيدا فى الأنسجة النباتية ولكنه يظهر فقط هذه المقدرة على النفاذ لأنه يتحطم بسرعة. وتبقى متبقيات هذا المركب فى الثمار وفى الحبوب من يومين إلى خمس أيام. وليس له تأثير سام على النباتات.

والدايكلورفوس مبيد حشرى أكاروسى ذو تأثير متبقى قصير وتأثير سمى مبدئى عالى وله تأثير بالملامسة ومعدى وله تأثير تبخيرى أيضا. وهو شديد السمية للأكاروسات (الحلم) والمن، واليرقات الصغيرة والأطوار الكاملة من حشرات حرشفية الأجنحة Lepidoptera وثنائية الأجنحة Diptera وله تأثير كمبيد للبيض Ovicide وتموت الحشرات المعاملة فى دقائق خاصة عندما تدخل المادة خلال القنوات التنفسية. التأثير الثلاثى لهذا السم يقلل بكثرة احتمال ظهور السلالات المقاومة من الآفة. ونظرا لقصر مدة تأثيره المتبقى (لا تزيد عن ثلاثة أيام) فإنه لا يستعمل كمبيد أكاروسى.

الدايكلوروفوس عالى السمية للنحل والحشرات entomophags وكذلك له تأثير عالى للثدييات حيث الجرعة الحادة القاتلة لخمسين فى المائة من الفئران المعاملة عن طريق الفم ٦٥ ملليجم/كجم وله تأثيرات سمية حادة عن طريق الجلد وحادة جدا عن طريق التنفس. فى داخل جسم الحيوان يتحلل بسرعة إلى نواتج غير سامة حيث تتم تفاعلات التحلل الخاصة بالروابط P-O (alkyl) P-X.

ونواتج التحلل المتحصل عليها هي: أحماض ثنائي الميثيل والميثيل لحامض الفوسفوريك وكحول ثنائي كلور وإيثيل، حامض الخليك ثنائي الكلورو، حامض H_3PO_3. ويسوف على هيئة مركز قابل للاستحلاب ويستعمل لمكافحة صانعات انفاق أوراق التفاح والكمثرى وفراشات التفاح والمن، وفي علاج ذباب ثمار الكريز Cherry ولمكافحة العنكبوت الأحمر في الموالح، الذباب الأبيض – cushion scale البق الدقيقي والحشرات الشمعية (اليرقات الأولية المتحركة).

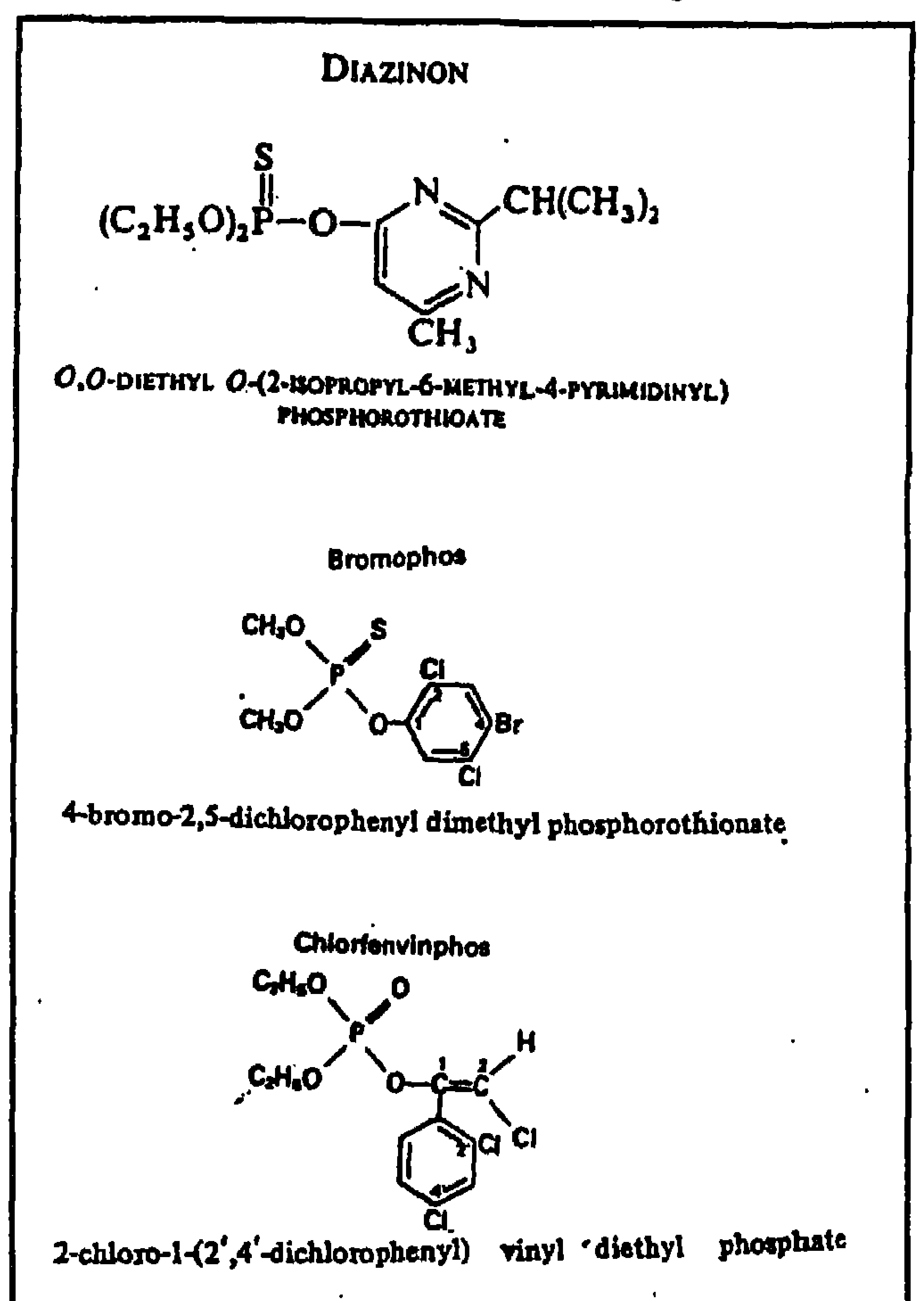
تحت المجموعة الخامسة

المبيدات الفوسفورية المستعملة على صورة محببات

Organophosphorous compounds used in granular forms

يوجد العديد من المبيدات الفوسفورية تجهز على صورة محببات وذلك لتسهيل تطبيقها على التربة. وفوائد المنتجات المحببة الأمان النسبى واستعمالها بسهولة والمحببات كما نعلم عبارة عن مادة معدنية ماصة متشربة بالمادة الفعالة. ومزايا استعمال المحببات يشتمل على الأمان النسبى فى الاستعمال والسهولة التى يمكن بها إلى توضح فى الأماكن التى تعطى أحسن وقائية، وممكن أن تنفذ المحببات إلى المستوى الأرضى وللعديد من الأغراض الزراعية فإنها توضع بواسطة أدوات خاصة بالقرب من صنف المحاصيل row crops والمحببات التى توضع على التربة ممكن أن تترك للجو على السطح وممكن أن توضع خلال التربة.

Organophosphorous compounds used in granular form



والعديد من المركبات الفوسفورية العضوية تجهز على صورة محببات أحدها كلورفينفينفوس Chlorfenvinphos وهو مركب فينيل قريبا من الداى كلورفوس.

ويستعمل على الكرنب والجزر والذرة الحلو Sweet corn لمكافحة ذبابة الكرنب وذبابة الثمار على التتابع ويضاف إلى Mushroom compost لمكافحة ذباب المشروم.

والديازينون والداى سلفوتون مبيدين من المبيدات الفوسفورية التي لا تجهز فقط للرش على المجموع الخضرى ولكنها أيضا تجهز كمحببات وتستعمل بهذه الصورة لمعاملة التربة بها لنفس الأغراض التي يستخدم فيها مبيد الكلورفينفينوس.

والداى سلفوتون والفورات phorate من ضمن المركبات الجهازية العديدة التي توضع بالقرب من جذور البادرات والتي تسمى seedling plants لها وقاية ضد المن aphids وضد الأمراض الفيروسية التي تنقلها، وبالإضافة إلى ذلك فإنها تستعمل أيضا بواسطة منتجي البطاطس للحد من التلف الذى تحدثه الديدان السلكية wire worms.

والبروموس Bromophos يستعمل بكثرة على صورة محببات بوضعها على سطح التربة فى الحدائق لمكافحة يرقات ذبابة الجذور، الديدان السلكية والديدان القارضة وال grubs (اليرقانات الدودية) وال Chafen (الجعل).

استعمال المركبات الفوسفورية العضوية لمكافحة آفات الحيوانات

المبيدات الزراعية غالبا ما تستعمل لزيادة الإنتاج الزراعى ولكن العديد من المركبات الفوسفورية لها دور فى الإنتاج الحيوانى. فالعديد من المركبات تستعمل لمكافحة الحشرات وبعض اللافقاريات الأخرى التى تهاجم الحيوانات الراقية وهذه المركبات تكون من المركبات قليلة السمية والتى سبق ذكرها فى تحت المجاميع السابقة. ومع ذلك فإن القليل منها يسوق خصيصا للاستعمال فى وقاية الحيوان animal hygiene وهذه تكون غير مناسبة للاستعمال على النباتات وذلك لسميتها النباتية العالية وبعض المركبات التى تستعمل على الحيوانات تكون جهازية systemic (تحمل إلى داخل الحيوان) بعد إضافتها للغذاء fodder أو رشها على الجلد وبعضها يعمل بالملامسة contact action على الطفيليات الخارجية ectoparasites بعد رشها كجرعات drenches على الجلد.

ويوجد مثالين شهيرين للمركبات التى تستعمل لمكافحة طفيليات الحيوان هما فينكلوروفوس Fenchlorphos ومبيد الكومافوس Coumaphos كما فى الشكل:

$$\mathrm{(CH_3O)_2P(=S)-O-C_6H_2Cl_3}$$

Fenchlorphos

2,4,5-trichlorophenyl dimethyl phosphorothionate

$$\mathrm{(C_2H_5O)_2P(=S)-O-}\text{(3-chloro-4-methyl-coumarin-7-yl)}$$

Coumaphos

diethyl (3-chloro-4-methyl-7-coumarinyl) phosphorothionate)

مبيد الفينكلورفوس (والمعروف باسم Ronnel فى الولايات المتحدة الأمريكية) يرتبط بشدة من ناحية التركيب بمبيد البروموفوس Bromophos وكلا من هذين المبيدين لهما سمية منخفضة للثدييات والرونل (فينكلورفوس) هو مثال للمادة التى تكون سامة جدا للنبات إذا عومل بها ولكن بتغذية الماشية عليه يدخل تيار الدم ويعمل جهازيا systemically قاتلا للعديد من الطفيليات التى تشتمل على الديدان البريمية screw worms، القمل lice وفى بعض البلاد (e.g. Mauritys) كان للذباب العضاض biting fly, stomoxys تأثيرا على إنتاج اللبن بواسطة الأبقار التى تهاجم بهذا النوع من الذباب ولقد وجد أن الرونل والدايمثويت من المبيدات الحشرية التى لها تأثير واضح فى مكافحة هذه الآفة (Harris et al 1976) وأوضحت الدراسات أن الفينكلورفوس يتحول إلى مشابهه الأكسجينى فى الفئران (Sitkiewicz et al, 1977).

والكومافوس Coumaphos يختلف نوعا ما عن الفينكلورفوس فى أن الأول يكون ساما نوعا ما عن طريق الفم ولكنه يكون آمن نسبيا إذ كانت ج ق ٥٠ عن طريق الجلد ٩٠٠ ملليجم/كجم وهو يستعمل على البقر والأغنام لمكافحة الطفيليات الخارجية: اليرقانات الدودية والقمل وعلى الدواجن ليحميها من الحلم mites ويوجد بعض المركبات الأخرى التى تستعمل على الحيوانات لمكافحة الآفات المختلفة وهذه تشتمل على الدبرتكس (تراى كلوروفون) والداى كلوروفوس وبالرغم من سميتهم عن طريق الفم فإن الكومافوس والداى كلورفوس من ضمن المركبات التى اختبرت لمكافحة أمراض الديدان المعدية helminth disease فى الحيوانات.

تمثيل المركبات الفوسفورية Metabolism of organophosphates

يشمل تمثيل المبيدات الفوسفورية نوعين من التفاعلات ذات الارتباط الوثيق بالفاعلية البيولوجية. يحدث للأول منهما تحول المركب الأصلى (قليل الفاعلية)، إلى صورة أكثر نشاطاً وفعالية ضد إنزيم الكولين إستريز، ويحدث للثانى فيه تحول المركب الأصلى (عالى الفاعلية) إلى صورة أقل قدرة على مناهضة الإنزيم المذكور.

١- التمثيل التنشيطى Activation metabolism: وهو يحدث داخل أجسام الحشرات، أو الحيوانات، أو الثدييات. وتشمل التفاعلات الاتية:

أ- تحول الرابطة P=S إلى P = O، أى تحول الفوسفوروثيونيت إلى فوسفات، وبذلك تزداد سمية المركب نتيجة لزيادة مقدرة نواتج

التمثيل على تثبيط إنزيم الكولين إستريز لآلاف المرات أكثر من المركب الأصلي. ويطلق على تلك العملية اسم desulfuration، كما في الباراثيون، والملاثيون، والديازينون.

ب- هيدروكسلة لإحدى مجاميع الـ N-methyl في مركبات الفوسفوروأميدات، مثل: الشردان ويطلق عليها N-methyl hydroxylation

جـ- التحول لمشتقات السلفوكسيد sulfoxidation:

حيث يتحول الكبريت الموجود في السلسلة الجانبية Thioether إلى الأكسجين، وتحدث للسلفوكسيد الناتج أكسدة إضافية، ويتكون السلفون. وتسود هذه التفاعلات في المبيدات الفوسفورية الجهازية، مثل: الثيميت، والداى سيستون.

د- التحول إلى الصور الحلقية Cyclization: كما في الـ "Tocp".

٢- التمثيل الانهياري Degradative metabolism:

لقد سبق الحديث عن دور الإنزيمات النباتية، أو الحيوانية، أو الحشرية في تكسير المبيدات الفوسفورية. ومن أهمها ما يلي: إنزيمات الفوسفاتيز phosphatases، والتي تحلل الاسترات الفوسفورية والروابط الأندريرية وتشمل للأنزيمات المزيلة لمجاميع الألكيل dealkylating enzymes وتلك التي تحلل المجموعة المنفصلة من المركب أثناء فسفرة الكولين إستريز، وإنزيمات الكربوكسي إستريز carboxyesterases التي تكسر المبيدات الفوسفورية وهي المحتوية على مجموعة كربوكسيل مثل الملاثيون.

٣- الآميدات Amidases: وهى التى تحلل مجموعة الآميد ($CONR_2$)، كما فى مبيد الدايمثوات.

٤- التمثيل الاختزالى Reduction: ويحدث فى المبيدات الفوسفورية المحتوية على مجموعة نيتروفينيل كما فى الباراثيون، وأخيراً.

٥- N-dealklation وكذلك N-hydroxylation، ويحدث ذلك لمجموعة الميثايل المحتوية على ذرة النيتروجين فى الأمينات، أو الآميدات.

طريقة فعل المبيدات الفوسفورية Mode of action

الهدف الرئيسى لهذه المركبات داخل أجسام الحشرات، أو الحيوانات، أو الإنسان هو إنزيم الكولين إستريز فى الجهاز العصبى. وتقوم المبيدات بإحداث درجات مختلفة من تثبيط نشاط هذه الإنزيمات؛مما يؤدى إلى تراكم الوسيط الكيميائى المعروف بالإسيتايل كولين فيسبب الشلل والموت للحشرة. وتعتبر بعض المبيدات الفوسفورية مثبطات قوية للكولين إستريز. و بينما يحتاج البعض الآخر لعملية تنشيط داخل الجسم، حيث يتحول إلى مناهضات قوية، ويتحول الـ P = S إلى P = O، كما فى حالة الباراثيون، والملاثيون، و اللذان يتحولان إلى باراأوكسون ومالاأوكسون. ويحدث نفس الشئ مع المركبات المحتوية على مجموعات أمينية حيث تحتاج لتنشيط كما فى الشرادان، وضرورة تحويله إلى هيدروكسى ميثايل شرادان.

وتحدث بعض المركبات الفوسفورية العضوية ظاهرة التسمم العصبى المتأخر DNTE، ولقد أثبتت الدراسات وجود إنزيم معين فى الجهاز العصبى يرتبط بهذه الظاهرة. وقد يحدث شفاء للكائن المسمم تبعاً لدرجة التسمم، والعوامل المحيطة، بينما فى حالات أخرى يحدث الشلل دون شفاء.

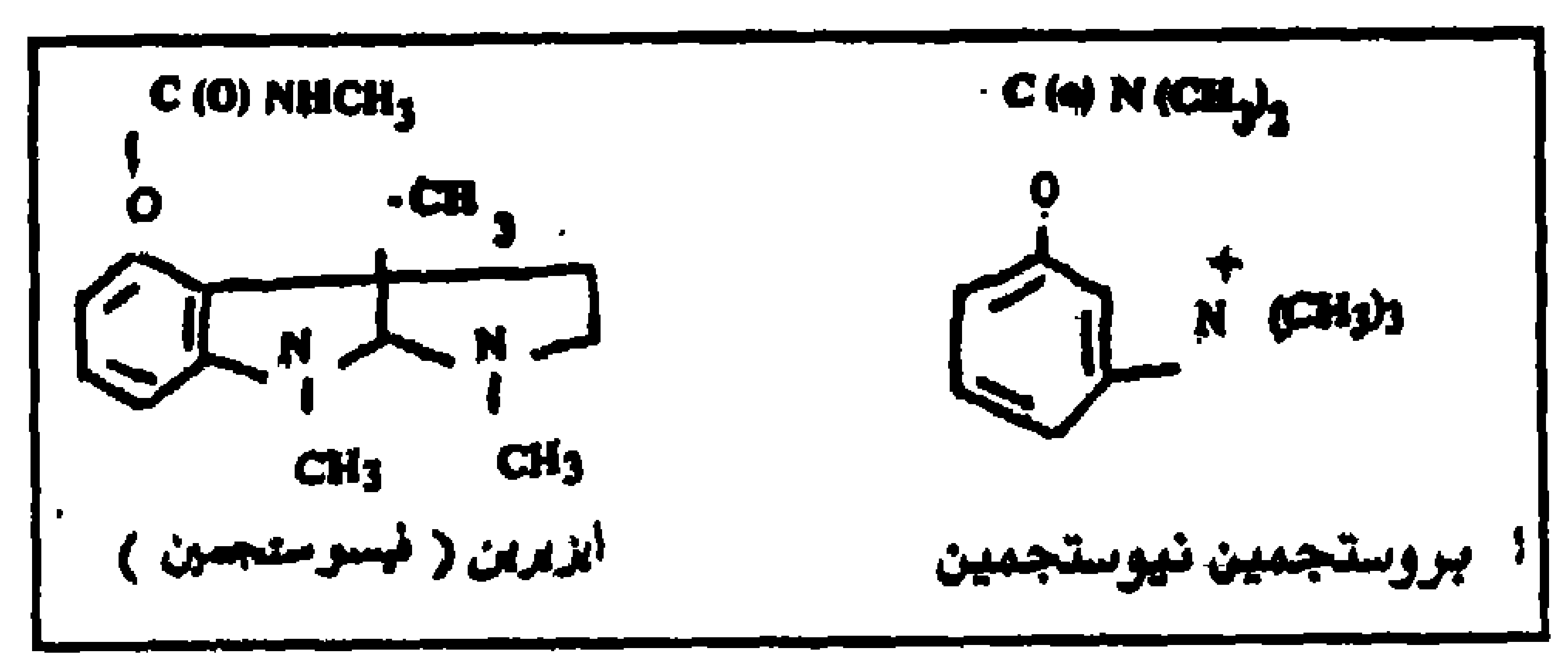
الفصل السادس

مبيدات الكاربامات

Carbamate Insecticides

مقدمة

في عام ١٨٦٤ تمكن العلماء فى أوربا من عزل بعض المواد السامة الفعالة من النباتات، وهى الفيسوستجمين، أو الإيزيرين. وأجريت العديد من الدراسات التوكسيكولوجية عليها، وحتى عام ١٩٢٥ لم يكن التركيب الكيميائى لهذه السموم مؤكداً، حتى تمكن العالمان Stedman and Barher من اكتشاف طبيعة التركيب على أنه أحد إسترات مشتقات حامض الكارباميك. ولم تعرف كيفية إحداثه للتأثير السام حتى عرفت طبيعة الوسيط الكيميائى الإسيتايل كولين، ودور إنزيم الكولين إستريز فى تحليله. وفى عام ١٩٣٠ أثبت Engelhart & Loewi إيقاف الإيزيرين لنشاط هذا الإنزيم. وقبل هذا الاكتشاف، وفى عام ١٩٢٦ قام Stedman بدراسات مكثفة عن مشتقات الإيزيرين، وثبت أن أكثرها كفاءة هو البروستجمين.



الصفات المميزة لمركبات الكاربامات

١- تتميز معظم مركبات هذه المجموعة بالذوبان العالى فى الماء بدرجة تفوق المبيدات الفوسفورية والكلورينية. وهذه الخاصية تؤثر بدرجة كبيرة على سلوكها فى البيئة.

٢- للعديد من مركبات الكاربامات فعل جهازى، كما فى حالة التيميك، واللانيت وغيرها.

٣- تعانى هذه المركبات من التحلل بفعل الحرارة، ومن ثم يكون معظمها قليل الثبات فى البلاد الحارة. ويمكن تقليل هذا الخاصية بزيادة الاستبدال على النيتروجين.

٤- تتعرض هذه المركبات لظاهرة التحلل المائى، وبالتالى فقد الفعالية البيولوجية. ويرتبط ذلك بدرجة الاستبدالات على النيتروجين، كما فى الانهيار الحرارى.

٥- مركبات الكاربامات شديدة السمية على الثدييات فى حالة بعض المركبات الأصلية، وغالباً مع نواتج تمثيل المركبات فى الوسط الموجودة فيه.

٦- المبيدات الكارباماتية مناهضات لفعل إنزيم الكولين إستريز، كما فى حالة المبيدات الفوسفورية.

٧- تتفاعل الكاربامات مع الأمينات والأمونيا، وتعطى اليوريا.

٨- تحدث عملية كريكسلة لهذه المركبات، مما يؤثر على السلوك والفعل البيولوجي.

جدول (٨): الخواص الطبيعية الكيماوية والبيولوجية لبعض المبيدات الحشرية الكارباماتية

المركب	تحت المجموعة	طريق فعله الجهازى	السمية عن طريق الفم للفئران (ج ق ٥٠ مللجم/كجم)	استعمالاته الابادية غير الحشرية	الضغط البخارى مم زئبق على ٢٥-٣٠°م	الذوبان فى الماء (جزء من المليون على ٢٥-٣٥°م
كارباريل	١	لا يوجد	٧٠٠	قاتل لدودة الأرض	٣×١٠^{-٣}	٤٠
بروبكسر	١	لا يوجد	٩٠	–	–	١٠٠٠
كاربفيوران	٢	بواسطة الجذور	١١	مبيد نيماتودى بالجرعات العالية	١×١٠^{-٥}	٧٠٠
بيريمكارب	٢	بالاوراق والجذور وصموده منخفض جداً	١٠٠	–	٣×١٠^{-٥}	٢٧٠٠
الديكارب	٣	بالجذور	١	مبيد نيماتودى	١×١٠^{-١٠}	٦٠٠٠
الميثوميل	٣	بالاوراق	٢١	–	٥×١٠^{-٥}	٥٨٠٠٠

الاستعمال التطبيقى للمبيدات الكارباماتية

تستعمل المبيدات الكارباماتية غالباً لمكافحة الحشرات والتى لبعض الأسباب لا تستجيب للمركبات الفوسفورية العضوية، وهى طبعاً تستخدم عادة لمكافحة الحشرات الحساسة ولكن نظراً لارتفاع سعرها مرتين عن المركبات الفوسفورية وحوالى ثمان مرات أعلى من ثمن الـ (DDT) حد من استعمالها إلا

فى حالات خاصة أو عندما تفشل المبيدات الأخرى ولذلك يطلق عليها مبيدات الخدمة الشاقة أى heavy duty insesticids التى تستعمل فى هذه الظروف الخاصة وإنتاجها يزداد ومن الممكن أن يخفض ذلك من سعرها.

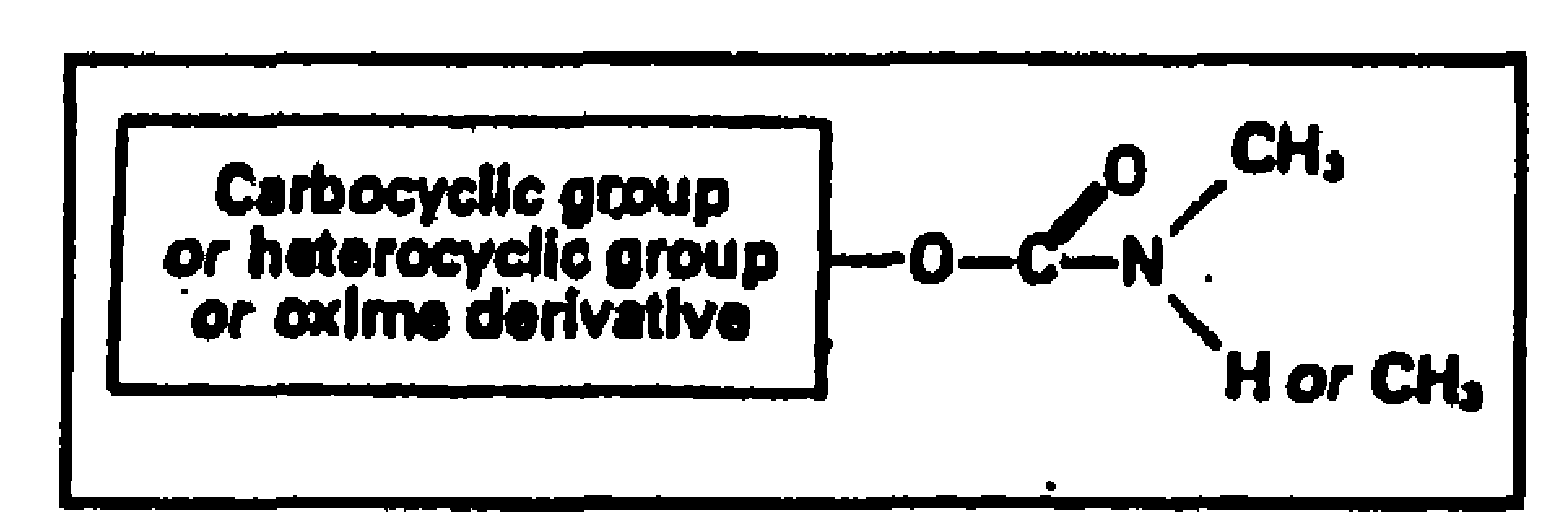
وتستعمل المبيدات الحشرية الكادبامانية لمكافحة المن Aphids والآفات التى تكونت فيها مقاومة للمركبات الفوسفورية العضوية أو التى يكون من الصعب مكافحتها لظروف أخرى. ومن ضمن الآفات الآخرى التى تكافح بالمركبات الكارباماتية هى الذباب الأبيض، صانعات الانفاق leaf miners، والنمل، البق الدقيقى mealy bugs والحشرات القشرية، والصراصير، والدبابير wasps وبعض المركبات الكارباماتية تستعمل لمعاملة التربة أما لمكافحة كائنات التربة أو كوسيلة لانتقالها جهازياً عن طريق الجذور للمحصول وذلك لحماية المحصول من الآقات. ويوجد مواد أخرى توضع فى التربة لمكافحة قمل الخشب woodlice أو الديدان السلكية wireworms والدودة الألفية الأرجل millipedes and slugs أو توضع على سطح التربة لمكافحة القواقع snails and slugs وانتقال هذه المواد بامتصاصها خلال الجذور ممكن استعمالها ليس فقط لمكافحة الآفات الماصة من الأوراق ولكن يمكن بها مكافحة الأمراض الفيروسية والتى تعمل بعض الآفات كعوامل نقل لهذه الفيروسات ولقد وجد أن محببات الكاربوفيوران carbofuran granules عند وضعها عند الزراعة فى الحقل أعطى مكافحة جيدة لفيرس الأذرة المخطط maize streak عن ما يحدثه مبيد الفورات phorate أو اندوسلفان endosulfan، ولقد وجد أن

معاملة التربة ببعض المبيدات الكاربامتية يكون لها قيمة كبيرة في تقليل تعداد النيماتودا أكلة الخضرة.

وأخيراً فإنه في المجال الطبى استعملت العديد من المركبات الكارباماتية لقواقع الماء والتى تعتبر عائل مقابل للكائن الحى المسئول عن البلهارسيا bilharzia بينما ذكر Rajagopalan (عام ١٩٧٩) أنه يمكن استعمال الكارباريل والعديد من المركبات الفوسفورية العضوية ضد عوائل حمى الفنك dengue والملاريا malaria والفلاريا bancroftian filariasis.

تركيب المبيدات الحشرية الكارباماتية

أن المركبات الكارباماتية التى تعمل كمبيدات حشرية يكون لها التركيب العام التالى:



ويوجد ثلاثة تحت مجاميع رئيسية للمبيدات الكارباماتية. تحت المجموعة الأولى وتضم استرات الـ N- methyl carbamate للفينولات (وهى المركبات التى فيها مجموعة الهيدروكسيل متصلة مباشرة بحلقة الفنيل أو النفاثالين. ويوجد عضوين ممثلين لهذه التحت مجموعة فى الجدول (٨) هما الكارباريل والبروبكسر والرمز التركيبى للكارباريل موضح بالشكل الآتي. وتحت المجموعة الثانية تشتمل على استرات: N-methyl and N-dimethyl esters of heterocyclic phenols.

ويمثلها مبيد الكاربفيوران Carbofuran وتحت المجموعة الثالثة وتحتوى على مشتقات الأوكسيمات والمثال عليها في الشكل الآتى هو مبيد الالديكارب aldicarb.

Sub-group 1 Aryl N-methyl carbamates	e.g. 1-naphthyl N-methylcarbamate	Carbaryl
Sub-group 2 Heterocyclic mono- or dimethyl carbamates	e.g. 2,3-dihydro-2,2-dimethyl benzofuran-7-yl N-methylcarbamate	Carbofuran
Sub-group 3 Oximes, the OH group of which has been carbamylated	e.g. 2-methyl-2(methylthio)propionaldehyde O-(methylcarbamoyl) oxime	Aldicarb

١ – المجموعة الأولى Arylmethylcarbamates

أ- الكارباريل (السيفين) Carbaryl

للأغراض الزراعية العامة كان مبيد الكارباريل carbaryl هو أكثر المبيدات شيوعاً واستعمالاً. وهو مبيد حشرى ذو سمية بالملامسة وكذلك فهو سم معدى ورمزه التركيبى.

Amide link

1-naphthyl N-methyl-carbamate

Carbaryl

والمادة الفعالة صلبة متبلورة بيضاء درجة انصهارها ١٤٢ – ١٤٣°م فقير الذوبان فى الماء (أقل من ٠,١٪ على درجة ٢٠°م) ويذوب فى المذيبات العضوية.

والمركب ثابت للضوء وثابت للتحلل المائى ولدرجات الحرارة المرتفعة (لغاية درجة ٧٠°م) وللتخزين. وفى الوسط القلوى (pH 10) يتحلل الكارباريل بسرعة إلى ١– نافثول.

$$C_{10}H_7O{-}C({=}O){-}N(H)CH_3 + 2NaOH \rightarrow C_{10}H_7OH + Na_2CO_3 + CH_3NH_2$$

1-naphthol

وهذه الصفة جعلت من السهولة تقديره لونياً وكذلك تقدير متبقياته لونياً ويصمد المبيد فى التربة لمدة سنة إلى سنتين ومن الممكن أن يهاجر منها إلى المحتويات البيئية الأخرى (إلى النباتات – الماء والهواء). وطول فترة بقاء الكارباريل فى التربة بمعدل ١–٢ ملليجرام/كجم فإن ذلك يؤدى على إبادة extermination للبروتوزوا protozoa والطحالب algae وتؤدى أيضاً إلى زيادة فى نشاط البكتريا المنتجة للأمونيا. Ammonizing bacteria، وبالجرعات الكبيرة نجد أن هذا التنبيه يتحول إلى تثبيط، وينمو نشاط النيترة. وتحتوى التربة على سلالات من الميكروبات microorganisms قادرة على تحطيم الكارباريل.

وعندما يستعمل الكارباريل بالتركيزات الموصى بها لا يتلف النباتات، ولا يؤثر بالخفض على الإنتاج. وقد يحدث حرق للأوراق الصغيرة فقط عندما يتم الرش عند الرطوبة العالية ودرجة الحرارة المرتفعة (للجو). وعندما ترش أشجار التفاح بعد التزهير blossoming مباشرة لوحظ سقوط الثمار الصغيرة ولهذا السبب فإنه لا يتم الرش بالكارباريل إلا بعد شهر من التزهير.

والمبيد صامد جداً على أوراق النباتات، على العنب graps وكل أنواع ثمار الفاكهة حيث أن متبقياته ممكن التعرف عليها بعد مدة تتراوح من شهر إلى ثلاثة أشهر من الرش.

وبسهولة ينفذ الكارباريل خلال جذور النباتات ويتحرك خلالها إلى الأجزاء الخضرية حتى تلك الحديثة النمو ويتحطم في النبات كما هو موضح.

والعملية الأساسية في ميتابلزم الكارباريل في النباتات هي التحلل، والذى يحدث بدون إنزيمات أو بالاشتراك مع إنزيمات هيدروجينيزس مختلفة hydrogenases وأولها الإميليز amylases. وعمليات الأكسدة والمتبوعة بالـ N-dealkylation والهيدركسلة hydroxylation يتطلب زيادة expenditure من الطاقة ومعطى للهيدروجين ويمكن حدوثها تلقائياً واحد نواتج التمثيل هي 5-hydroxynaphthyl والـ N-methyl carbamate يكون أكثر سمية عن الكارباريل نفسه أى هذه العملية الناتج عنها هذا المركب هي عملية تنشيط، وهذا الناتج أيضاً نجده غير ثابت ويتحطم بسرعة إلى نواتج أقل سمية.

ونواتج التحلل والهيدركسلة نجدها أقل سمية وأقل ثباتاً من الكارباريل ولا يتراكم فيالنباتات، وعمليات إزالة السمية تتم أو تتقدم ببطء جداً في النباتات وممكن مساعدتها غير معنوياً في عمليات طبخ processing ثمار الفاكهة والخضروات وبالمعاملة الحرارية نجد أن متبقيات الكارباريل في الثمار تنخفض بنسبة من ٤٥ إلى ٩٠٪ وفي تحضير العصائر ينخفض بنسبة تتراوح من بين ٥٠-٥٣٪.

والكارباريل مبيد معدى وبالملامسة وهو مبيد جيد للحشرات الكاملة ويرقات الخنافس وحرشفية الأجنحة وثنائية الأجنحة والتربس، والبق bugs. وله معامل حرارى موجب، وعندما ينفذ خلال الجذور يكون له تأثير جهازى.

ومثله مثل N-methylaryl carbamates فإنه يقتل الحشرات بإعاقة وظائف الجهاز العصبى كنتيجة لتثبيط إنزيم الاستيل كولين استريز وهذا هو سبب عدم وجود اختيارية للكارباريل لذا فهو يقتل الحشرات النافعة والتى تشتمل النحل وديدان الأرض.

وفى نفس الوقت نجد أن الكارباريل لا يقتل العناكب (الحلم) التى تتغذى على النباتات وعلى هذا نجد أنه نتيجة استعمال الكارباريل يزيد بشدة عدد العناكب وذلك للتأثير السام للكارباريل على الحشرات المفترسة للعناكب.

للكارباريل سمية معتدلة للإنسان وللحيوانات ذات الدم الحار حيث أن الجرعة الحادة القاتلة لخمسين فى المائة من الفئران المعاملة عن طريق الفم هى ٥٦٠ ملليجرام/كجم. فعندما يدخل جسم الحيوان فإنه يصل إلى الدم ويحمل إلى كل أجزاء الجسم محدثاً هبوطاً أو تثبيطاً حاداً لإنزيمات الكولين استريز.

وأعراض التسمم بالكارباريل هى نفس أعراض التسمم بالمواد المضادة لإنزيم الكولين استريز حيث أن الجهاز العصبى هو أول جهاز يتأثر به.

وللكارباريل سمية مزمنة بسيطة وذلك نظراً لتحطم السريع (أساساً فى الكبد) إلى مواد غير سامة ذائبة فى الماء. ففى خلال ٤٨ ساعة وجد فقط أثار من

الكارباريل فى الأنسجة ونواتج التحطم تكون سريعة فى خروجها مع البول والبراز.

والطرق الأساسية لإزالة سمية الكارباريل هى التحلل إلى:

١-نافثول 1-naphthol والذى يخرج بسرعة مع البول، هيدركسلة حلقة النافثول المتبوع بالتحطم. وفى أجسام الحيوانات ممكن أن يتم أكسدة مجموعة الميثيل فى المتبقى الأكسجينى ويتكون مشتقات conjugates مع حامض الجلوكورنيك glucuronic وحامض الكبرتيك وتخرج هذه النواتج مع البول.

ونظراً لسرعة تحطم وإخراج نواتج تمثيل الكارباريل فى الحيوان فإنه لا يمكن التعرف على متبقيات الكارباريل فى نواتج الحيوانات livestock products وليس للكارباريل سمية جلدية أو سمية تنفسية بطريقة معنوية.

وبدراسة التأثيرات الجانبية للكارباريل على الحيوانات ذات الدم الحار، ونتيجة لاختبارات السمية المزمنة وجد أن له تأثير على نشاط غدد التناسل، وتأثير سمى للأجنة وله تاثير طفرى mutagenic effect بجرعة قدره ٠,٥ ملليجرام/كجم. وهنا نجد أنه حدث ضرر للأجهزة العصبية neurohumoral والغدد الصماء.

وبجرعات قدرها ٣-٥٠ ملليجرام/كجم فإنه يظهر تأثير تشويهياً teratogenic ولذا فإن استعماله يكون محدود.

ويسوق المبيد تجارياً على صورة مسحوق قابل للبلل W.P 85%

ب- البروبكسر (بايجون)

Ester link
H
O—C—N
O CH$_3$
O
CH—CH$_3$
CH$_3$

والمادة الفعالة هى 2-isopropoxyphenyl N-methylcarbamate

وهو مبيد حشرى بالملامسة وسم معدى وكذا له تأثير جهازى إذا عوملت به التربة وله تأثير صاعق سريع وتأثير متبقى طويل. ويوصى به فى بريطانيا كمدخن smoke لمكافحة المن والذباب الأبيض على النباتات تحت الصوب. ويستعمل أيضاً رشاً لمكافحة المن على حشيشة الدينار hops.

والمبيد فعال جداً ضد الصراصير والذباب والبعوض والعناكب وذبابة الرمل وللبروبكسر تأثير متبقى طويل نسبياً فهو يستطيع أن يصمد لمدة ست أسابيع وهو أكثر سمية للثدييات عن الكارباريل حيث أن الجرعة القاتلة لخمسين فى الماء فى الفئران المعاملة بجرعة واحدة عن طريق الفم هى ٩٥ — ١٠٤ ملليجرام/ كجم.

٢- المجموعة الثانية: مجموعة المركبات الكارباماتية الحلقية غير المتجانسة

أ- الكاربفيوران Carbofuran

فيوردان

2,3-dihydro-
2,2-dimethyl
benzofuran-7-yl
N-methylcarbamate

وهو سم جهازى systemic وبالملامسة: contact ومعدى: stomach وهو مبيد حشرى نيماتودى وهو المبيد رقم (٢) فى قائمة المبيدات الكارباماتية فى الولايات المتحدة الأمريكية فى عام ١٩٧١. وهو فعال ضد حشرات التربة فى القمح والقطن وآفات البطاطس ولكنه غير فعال ضد الحلم ويستعمل على مستوى العالم لمكافحة الآفات فى قصب السكر وبنجر السكر – الأذرة – الأرز – الفول السودانى – الفراولة – الأناناس – فول الصويا – الموز والبطيخ والعنب وللكارافيوران تأثير على النيماتودا ولكن بجرعات تبلغ ثلاثة أمثال الجرعة المستعملة فى مكافحة الحشرات فى التربة. ونصف عمره فى التربة يتراوح ما بين شهر إلى شهرين ولكن فى النباتات فإنه يصمد لفترة قصيرة.

والكاربفيوران ذو سمية شديدة للثدييات إذ تبلغ قيمة الجرعة القاتلة لخمسين فى المائة من الفئران المعاملة هى ١١ ملليجرام/كجم ولذا يجب الحرص

على استعماله. لذا فإنه فى بريطانيا فإنه يوصى باستعماله فقط عن طريق التربة. ولذا فإنه يسوق على هيئة محببات لاستعماله فى هذا الغرض.

ب- بريمور Pirimicarb

المادة الفعالة فيه هى:

pirimicarb	2-dimethylamino-5,6-di-methyl-pyrimidin-4-yl N-dimethylcarbamate)

والمركب النقى عديم اللون والرائحة صلب ينصهر على درجة ٩٠,٥°م. فقير الذوبان فى الماء (٢,٧ جم/ لتر على درجة ٢٥°م) ويذوب جيداً فى المذيبات العضوية يتحطم فى البيئة المائية وعلى الأسطح المعاملة.

والمبيد غير سام للنباتات ولا يحطم الزهور والثمار أو الأوراق والبريمور (البيريمكارب) سم بالملامسة تبخيرى وجهازى وهو على النشاط ضد كل أنواع المن ويتميز بسرعة فعله ويميت بالتبخير وبالملامسة. وتأثيره الجهازى يكون عن طريق الجذور. وعندما ترش به الأوراق يتحرك المبيد خلال الورقة الواحدة وله سمية منخفضة للنحل ومفترسات المن وهى خنفساء دقيقة المرقط ladybirds والحشرات شبكية الأجنحة lacewings والتى يسمح باستعمالها على

المحاصيل المزهرة blossoming crops وفى نظم المكافحة المتكاملة والتجهيزات التى تستعمل للرش تكون على هيئة مساحيق قابلة للبلل WP والمحببات dispersible granules وهذه تستعمل أساساً لمكافحة المن الذى اكتسب صفة المقاومة للمبيدات الفوسفورية العضوية وفى بريطانيا يسوق ايضاً على هيئة مولدات دخان smoke generation لمكافحة المن على المحاصيل المنزرعة فى الصوب.

٣- المجموعة الثالثة: مجموعة مشتقات ن - ميثايل كاربامات للاكسيمات:

ومن أهم أعضاء هذه المجموعات: الالديكارب aldicarb والميثوميل methomyl وهى مركبات سامة جداً للثدييات.

أ- الالديكارب Aldicarb

- ويسمى تجارياً بالـ Temik
- المادة الفعالة هى:

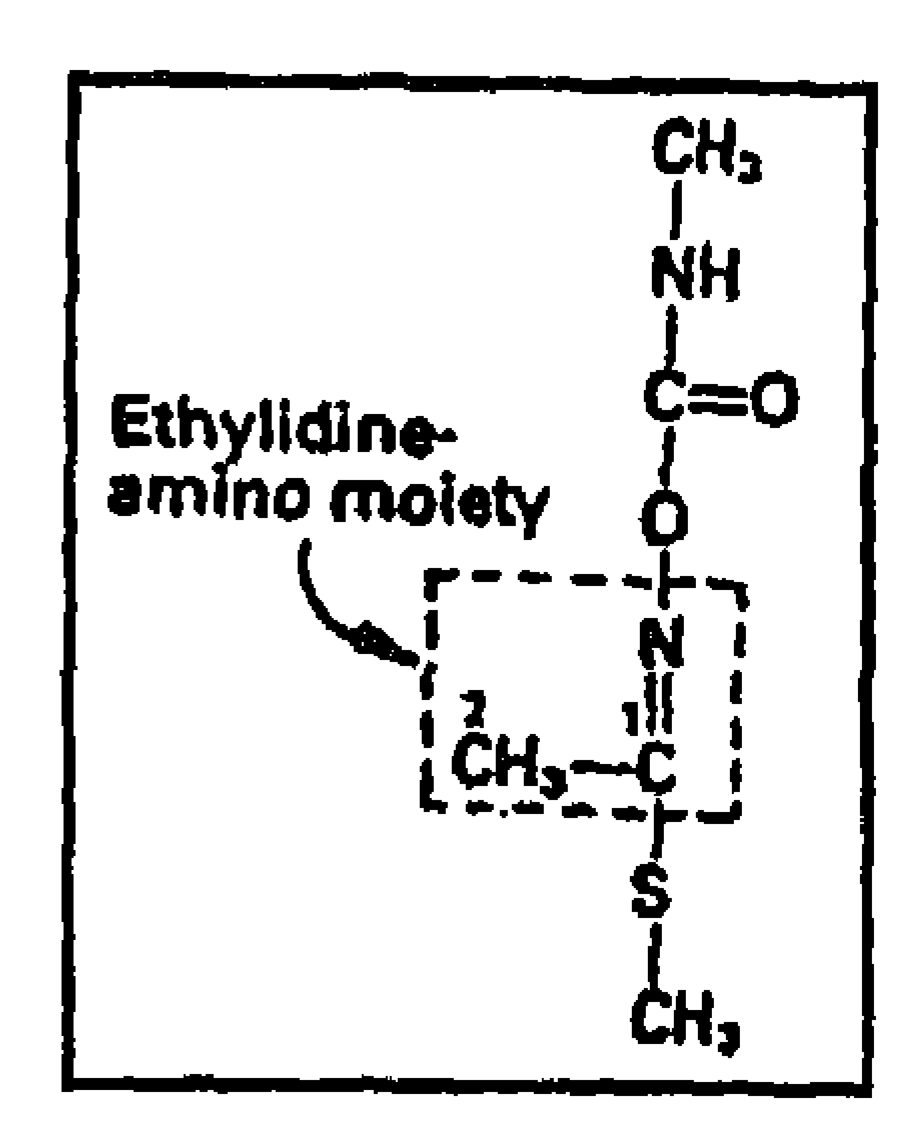
وتركيبه:

2-methyl-2(methylthio)propionaldehyde O-(methylcarbamoyl) oxime

$CH_3-S-C(CH_3)_2-CH=N-O-C(=O)-NH-CH_3$

والالديكارب مبيد حشرى – اكاروسى نيماتودى – وهو مبيد جهازى يذوب في الماء (٦٠٠٠ جزء فى المليون فى المياه الأرضية) يمتص خلال جذور النباتات وله تأثير متبقى طويل.

ب- الميثوميل (اللانيت) Methomyl



الميثوميل مبيد حشرى جهازى وذو تأثير بالملامسة غالباً يستعمل رشاً على المجموع الخضرى وهو أقل سمية من الألدريكارب عن طريق الفم. وهو يستخدم لمكافحة ديدان اللوز – ثاقبات الأذرة – نطاطات الأوراق – دودة ثمار الطماطم – المن وكثير من الحشرات الأخرى. وهذا المركب عالى السمية إذ تبلغ قيمة الجرعة القاتلة لخمسية فى المائة من الفئران عن طريق الفم ١٧ ملليجرام/كجم وتأثيره المتبقى قصير حوالى ٥-٧ أيام والسبعة أيام هذه هى المدة التى يجب أن تنقضى بين آخر رشة وحصاد المحصول تحت الظروف البريطانية.

كيفية إحداث الكاربامات للأثر السام Mode of action

من الثابت أن الكاربامات السامة مثبطات قوية لإنزيم الكولين إستريز. والأعراض التى تصاحب الفعل السام على الحيوانات تماثل تماماً ما يحدث فى

الجهاز العصبى الذى يعتمد على النظام الكولينى، مثل: التدميع، وإدرار اللعاب، وضيق حدقة العين، الارتجافات المصحوبة بالشلل، ثم الموت. ولقد تأكدت هذه السلسة من الأعراض من الدراسات الأولية على الكاربامات الدوائية، ومن الدراسات القليلة عن تسمم الحشرات والثدييات بالكاربامات السامة. أظهرت الأخيرة تأثيرات مناهضة للإنزيمات تخالف ما يحدث مع الإيزيرين الذى يثبط الكولين إستريز فقط، بينما تكون الكاربامات السامة قادرة على تثبيط الإستريزات فى الحشرات، سواء داخل أم خارج الجسم. ولقد كان يعتقد فى الخمسينات أن التسمم الحاد لا يمكن حدوثه مع الكاربامات بنفس الدرجة التى تحدثها المبيدات الفوسفورية العضوية.

وحتى مع الكاربامات غير المتأينة لم يتأكد وجود علاقة عامة بين مناهضة الكولين إستريز، والفعل الإبادى على الحشرات. فقد وجد العالم Casida وزملاؤه أن مركبات، مثل isopropylcarbamate P-nitrophenyl، مناهضات قوية للإنزيم، ولكنها غير سامة للذباب المنزلى، وعلى العكس من ذلك.. مركبات dimethylcarbamate fluoride ضعيفة التأثير على الكولين استريز، ولكنها شديدة السمية على الذباب المنزلى. وعدم الفعل الإبادى على الحشرات فى المركبات القوية التأثير على إنزيم الكولين إستريز يعزى إلى سرعة تمثيل وانهيار هذه المركبات داخل أجسام الحشرات. وعلى الجانب الآخر.. قد تحدث تقوية أو تمثيل تنشيطى للمناهضات الضعيفة للإنزيم محدثة سمية عالية على الحشرات. وهذا التناقض يلقى شكوكاً حول علاقة الموت بتثبيط إنزيم محدثة سمية عالية على مركبات الكاربامات. وفى النهاية اتفق على أن الكاربامات تقتل الحشرات

والثديبات عن طريق تثبيط نشاط الكولين إستريز. وهناك تحفظ فى صورة تساؤل: "لماذا لا تحدث المناهضات القوية للكولين إستريز، مثل الكاربامات الدوائية، أية تأثيرات قاتلة على الحشرات؟". والإجابة على ذلك تماثل ما يحدث فى حالة المبيدات الفوسفورية العضوية المتأينة، حيث إن الحشرات لا تستخدم الكولين إستريز فى الوصلات العضلية العصبية، ولكن الكولين إستريز الهام والحيوى يكون مركزياً ومحمياً بنظام وحواجز تعوق نفاذ الجزيئات المتأينة. ومن الثابت أن جميع الكاربامات الدوائية تكون فى صورة متأينة أو قابلية للتأين، ومن ثم يكون تأثيرها على الحشرات قليلاً. وليست هناك دلائل مؤكدة على إحداث الكاربامات لظاهرة التسمم العصبى المتأخر من خلال تحطيم أغلفة الميلين فى ظاهرة demylination.

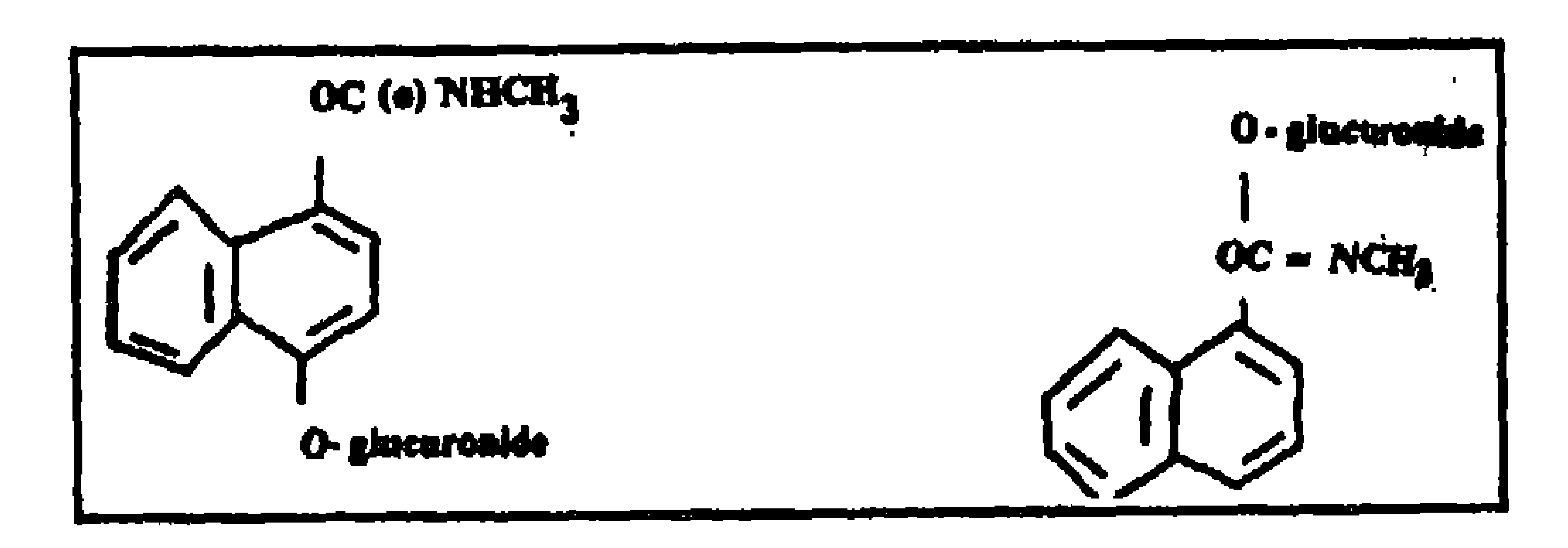
تمثيل الكاربامات Metabolism

لقد ثبت أن لألبيومين سيرم دم الإنسان المنقى والمشحون كهربياً نشاطاً فى تحليل الكاربامات عند وجودها بأى معدل، خاصة البارانيتروفينول الكارباماتية، وكذلك الكارباريل. وهذا النشاط غير موجود فى حالة الإنزيمات المحللة، مثل: كولين إستريز الدم، والإليستريز، والأريل إستريز، والكيموتربسين. ومن المحتمل أنه يمكن إسراع درجة إنهيار الكاربامات بواسطة البروتينات غير المتخصصة وهى غير إنزيمية. ومن أولى الدراسات عن تمثيل الكاربامات تلك التى أجريت عام ١٩٦١ على الحشرات مع مركب الكارباريل المشع (C_{14}). ولقد درس التمثيل فى الأنواع المختلفة، وثبت حدوث مسارات تمثيل مختلفة فى كل منها. وعلى سبيل المثال.. وجد ناتج التمثيل الانهيارى ١–نافثول فى الصرصور الألمانى فقط، بالإضافة

إلى خمس ممثلات أخرى. وعلى الجانب المقابل تكون ناتج واحد في بقة حشيشة اللبن، وثلاث ممثلات في الذباب المنزلي.

ولقد أمكن فصل سبعة ممثلات من جراء فعل ميكروسومات الكبد على جزئ الكارباريل أمكن تعريف أربعة منها، كما اتضح أن الثلاثة القابلة للذوبان عبارة عن نواتج تحلل مائي، أو هيدروكسلة. ولم تكن هناك اختلافات كبيرة بين تمثيل الكارباريل في أنواع الكائنات المختلفة (الفئران البيضاء الصغيرة – الأرانب – الجرذان)، حيث تكونت نفس الممثلات في جميع الأنواع بنفس الدرجة تقريباً من حيث التكوين والهدم. واتضح من الدراسات المتقدمة أن المواد المثبطة للتمثيل الميكروسومي ذات تأثيرات واضحة على تمثيل الكاربامات بميكروسومات الكبد، حيث قلل الببرونيل بيوتوكسيد من درجة انهيار الكارباريل من ٩١٪ إلى ٦٩٪.

والتمثيل في الحيوانات أكثر تعقيداً، فقد وجد ١٣ ناتجاً تمثيلياً في بول الأرانب التي عوملت بالكارباريل، وهي جميع الممثلات التي تكونت في تحضيرات ميكروسومات الكبد، بالإضافة إلى أربعة ممثلات جدد، ومعظمها لم يكن تعريفه. ومن أهم نواتج تمثيل الكارباريل: مشتقات الجلوكورونويدات.



تنشيط الكاربامات Synergism

المقصود بظاهرة التنشيط أنه عند خلط مركبين نحصل على كفاءة إبادية ضد الآفة المستهدفة تفوق المجموع الافتراضى لتأثير كل منهما عندما يستخدم منفرداً. ولقد تحصل الباحث Moorefield عام ١٩٥٨ على تأثير تنشيطى للعديد من مركبات الكاربامات ضد الذباب المنزلى بخلطها بمركبات معروف عنها تنشيط البيرمثرين، مثل: البيرونيل بيوتوكسيد، والسيسوكسان، والسلفوكسيد، وال ن– بروبيل أيسوم، وزيت السيسامين. وهذه المركبات أثبتت تأثيراً تنشيطياً على الدورسوفيلا كذلك، ولكنها أحدثت تضاداً لسمية مركبى البيرولان والإيزيرين ضد آفة *Daphnia magna*. ولقد أمكن الحصول على منشطات حديثة للكاربامات تحدث تأثيرات معنوية عند خلطها بكميات صغيرة. وحدث التنشيط عند خلط مركبين من مجموعة الكاربامات، مثل البيرولان مع الكارباريل ضد الذباب المنزلى والصرصور الألمانى، وأطلق على هذه الظاهرة "analog-synergism". وثبت كذلك أن بعض المركبات الثيوسيانات العضوية تعمل كمنشطات للكاربامات.

وهناك أدلة غير مباشرة على أن المنشطات لا تساعد على نفاذية الكاربامات، ومن ثم لا يتوقف تأثيرها على مكان المعاملة. وعلى النقيض تماماً، أثبت الدفراوى وهو سكنز أن السيساميكس يؤخر من نفاذية الكارباريل لداخل جسم حشرات الذبابة المنزلية بدرجة كبيرة، ولم تحدث هذه الظاهرة مع الذباب المقاوم، مما دعا للاعتقادك بأن المنشطات تعمل على إيقاف عملية انهيار الكاربامات.

الفصل السابع

البيرثرينات المخلقة صناعيا

Synthetic pyrethroids

أولاً: بعض الصفات الأساسية للبيرثرينات الطبيعية والمخلقة

لقد استخدمت البيرثرينات الطبيعية على نطاق واسع في مختلف بلدان العالم، خاصة اليابان، نظرا لفعلها الإبادي العالي ضد الحشرات الضارة بصحة الإنسان وتأثيرها الصارع السريع، بالإضافة إلى أمان استخدامها، نظرا لقلة سميتها على الإنسان وغيره من الثدييات. وعلى الجانب الآخر لم تحقق هذه المركبات نجاحا ملحوظا في التطبيق الميداني، نظرا لعدم ثباتها وتدهورها السريع، ومن ثم تفقد فعاليتها عند تعرضها للضوء والحرارة، علاوة على التكلفة العالية لاستخدامها بسبب غلو ثمن المواد الفعالة. وهناك جوانب أخرى حتمت على الباحثين في مجال تخليق المبيدات البحث عن مركبات تمتاز بنفس الفعالية، ولكنها ذات قدر كبير من الثبات البيئي، لأن المبيدات من السلع الاستراتيجية التي تؤثر بصورة مباشرة على الأمن الغذائي، وكذا صحة الإنسان والحيوان، فالمحتوى الخاص بالمادة الفعالة من أصل نباتي لابد أن يتأثر بالعوامل المحيطة بالنباتات، مثل: طبيعة وخصوبة التربة، والتسميد، وغيره من العمليات الزراعية، وكذلك العوامل المناخية، مثل: الحرارة، والرطوبة وغيرها. مما يؤكد ذلك أن مصادر البيرثرينات الطبيعية في الوقت الحالي

أصبحت قليلة للغاية، كما أن أسعار المستخلصات المحتوية عليها مرتفعة للغاية، ولا غرابة أن نجد بعض المستحضرات الخاصة بمكافحة الآفات المنزلية تحتوي عليها، بالإضافة للبيرثرينات المختلفة، نظرا لشدة تأثيرها الصارع السريع.

ولكي يسهل فهم طبيعة البيرثرينات المختلفة يجب التنويه إلى بعض الصفات الأساسية للبيرثرينات الطبيعية، أو لكليهما معا، والتي تتمثل في النقاط التالية:

١- الجزيء يتكون من إستر (حامض عضوي مع كحول بينهما رابطة الإستر)، ووجدت في مستخلص زهور البيرثرم ستة مركبات هي: البيرثرين (١)، والبيرثرن (٢)، والسنيرين (١)، والسنيرين (٢)، جاسمولين (١)، جاسمولين (٢) كما سيأتي ذكرها بعد ذلك، وكلها تحتوي على الشق الحامضي لحامض الكريزانثيمم.

٢- جميع البيرثرينات والبيرثرويدات ذات تأثير صارع نسبي على الحشرات.

٣- جميع البيرثرينات والبيرثرويدات قليلة الذوبان في الماء، كما في المبيدات الكلورينية، لذلك لا يوجد بينها حتى الآن مركب يسلك سلوكا جهازيا.

٤- جميع البيرثرينات والبيرثرويدات ذات كفاءة قاتلة عالية ضد الحشرات المستهدفة، ولكنها قليلة السمية على الإنسان والحيوان، بمعنى أن لها معامل أمان عاليا جدا.

٥- جميع هذه المركبات تؤثر على الجهاز العصبي المركزي (التأثير القاتل) والجهاز العصبي الطرفي (التأثير الصارع). ولقد ثبتت علاقة التأثير السام بعملية تبادل الصوديوم والبوتاسيوم خلال الغلاف العصبي للحشرات أو

حيوانات التجارب، كما ثبتت علاقة السمية بالإنزيمات التي لها علاقة بإنتاج الطاقة، مثل الـ ATP-ase.

٦- جميع هذه المركبات الطبيعية والمخلقة ذات سمية على السمك.

٧- جميع هذه المركبات سواء الطبيعية أم المخلقة تحدث هياجا نسبيا على الجلد، ولكن هذا التأثير مؤقت.

٨- جميع هذه المركبات الطبيعية ومعظم المركبات المخلقة تتكون من مخاليط من عدة متشابهات ومشتقات تختلف تبعا لعدد ذرات الكربون غير المتماثلة الموجودة في الجزيء، وكذلك درجة عدم التشبع في الجزيء.

ثانياً: أهمية البيرثرينات المخلقة في مكافحة الآفات

من الأمور المسلم بها لتحقيق برامج فعالة لمكافحة الآفات المختلفة التي تضر الإنسان والمحاصيل الزراعية والحيوانات المستأنسة لابد من الاستعانة بمبيدات كيميائية ذات صفات متميزة. ولقد تمثل ذلك في مجموعة البيرثرينات المصنعة Synthetic pyrethroids، وهي ذات تركيبات معقدة إذا قورنت بالمجموعات الأخرى، ولكنها شديدة الفعالية على العديد من الآفات، مما يسمح باستخدامها بتركيزات صغيرة للغاية، ولمرات محدودة، مما يعطيها ميزة كبيرة عن غيرها من المبيدات، بالرغم من غلو ثمنها، خاصة إذا ما استبعد من الحسبان ثبات مخلفاتها في البيئة. ونظرة سريعة لموقف المركبات الواسعة الاستخدام في العالم في مكافحة الآفات التي لها علاقة بصحة الإنسان، وكذلك الآفات الزراعية تؤكد حقيقة سيادة مجموعة البيرثرينات المصنعة في هذا

الخصوص. والوضع الحالي لتعدد الآفات الحشرية وغيرها، والذي يتمثل في النقص الرهيب، بالمقارنة بما كان عليه الوضع في السبعينات يعطي مؤشرا مؤكدا للدور الفعال الذي أحدثته هذه المركبات. وهذا يدعو للحاجة لمعرفة أهم الاختلافات بين مركبات هذه المجموعة ومركبات المجموعة الأخرى.

ولقد أجريت العديد من الدراسات المقارنة بين مجموعة البيرثرينات المصنعة وغيرها من المجموعات الكيميائية فيما يتعلق بقطبية المركبات وقابليتها للذوبان في الماء وفعلها الجهازي، وهي من أهم الصفات التي تؤثر على سلوك ومصير المبيدات في البيئة وتلوثها. وقد أظهرت الدراسات عدم قطبية البيرثرينات المصنعة، وبالتالي عدم فعلها الجهازي، كما في حالة المبيدات الكلورينية العضوية، كما تتميز بشدة فعاليتها على الحشرات، وعدم تأثيرها السام على الثدييات، حيث بلغ معامل الأمان ٤٥٠٠ مرة والجرعة النصفية السامة على الحشرات ٠,٤٥ ملليجرام/ كيلوجرام، بينما وصلت ٢٠٠ ملليجرام/كيلوجرام على الفئران.

ثالثاً: التطور التاريخي للبيرثرينات المصنعة

لا يمكن الكلام عن تاريخ البيرثرينات الطبيعية والمصنعة في القرن العشرين، دون التطرق إلى التطور التاريخي للبيرثرينات. وفي عام ١٨٨٥، أي منذ حوالي ٩٠ عاما، أدخل نبات الكريزانثيمم *Chyrsanthemum cinerariaefolium* إلى اليابان ويوغسلافيا، ومن ثم بدأت زراعة البيرثرم. في عام ١٩٣٠، وقبل الحرب العالمية الثانية، أصبح البيرثرم واحدا من أهم

صادرات اليابان، علاوة على الحرير، وبلغ الإنتاج السنوي حوالي ١٣٠٠٠ طن تمثل ٧٠٪ من الإنتاج العالمي، وتم تصدير ثلثيهما إلى الولايات المتحدة الأمريكية. وبعد الحرب مباشرة، نقص إنتاج البيرثرم بدرجة شديدة لاستغلال الأرض في زراعة المحاصيل الغذائية. وتطور استخدام البيرثرم بدرجة شديدة لاستغلال الأرض في زراعة المحاصيل الغذائية. وتطور استخدام البيرثرم في مكافحة البعوض بتصنيع اللفائف Coils واستخدامها على نطاق واسع في اليابان والبلدان الاستوائية. ولما كان الطلب كبيرا والإنتاج قليلا، بدأت الأبحاث في معامل شركة Sumitomo اليبانية لتخليق البيرثرينات الطبيعية، وقد كللت هذه الجهود بالنجاح وتم الإنتاج على المستوى التجاري للمركب allethrin الذي سوق تحت الأسم Pynamin عام ١٩٥٣ ولقد لاقى هذا المركب نجاحا كبيرا في عمل لفائف مكافحة البعوض، لأن معدل تبخره أحسن من المركب الطبيعي، كما استخدم في عمل المدخنات الكهربائية، وذلك بتشبيع الورق، واستخدم مصدر حراري، وهذا لا يمكن عمله مع البيرثرم الطبيعي.

وفي عام ١٩٦٥ تمكنت نفس الشركة من إنتاج مركب التتراميثرين أو النيوبنيامين Neo-pynamin ، وبعد ذلك تمكنت شركة Russel- Uclaf الفرنسية من تطوير عملية تحضير الـ Bio-allethrin وS-Biol وهي متشابهات مركب allethrin وفي عام ١٩٦٥ اكتشف Dr. Elliot بمحطة أبحاث Rothamsted مركب الـ resmethrin والـ bioresmethrin والتي تصنع حاليا بواسطة Russel-Uclaf وPenik وSumitomo وفي عام ١٩٦٨ اكتشفت شركة سوميتومو مركبي الـ d-phenothrin وphenothrin والتي أدت

للكشف عن بيرثرينات ثابتة في الضوء، والتي استخدمت في عمل الأيروسولات والمحاليل الزيتية كمواد قاتلة صارعة مع المنشطات أو بدونها ، ولكنها لم تصلح في حماية النباتات من الحشرات لقلة ثباتها.

وفي بداية التسعينات بزوغ فجر وجود البيرثرينات الصناعية الثابتة ضد التحليل الضوئي، والتي تصلح في مجال الزراعة. ولقد تمكن العلماء -Czecho Slovak وJ.Farkas من اكتشاف الحامض dichlorovinyl crysanthemic وأطلق عليه حامض Farkas acid ثم اكتشفت الشركة اليابانية مركب السوميسيدين (Fenvalerate) والمحتوي على الكحول 3-phenoxy-cyano-benzyl ، والحامض isopropyl-4-chlorophenyl acetic acid– .

وبعد ذلك اكتشف المركب NRDC 149 (Cypermethrin) ، والمركب NRDC 161 (Decamethrin) . ويعتبر الربع الأخير من القرن العشرين عصر البيرثرينات. ومازالت الأبحاث مستمرة للحصول على مركبات جديدة تساهم في زيادة الإنتاج الزراعي والحيواني، وتقضي على الآفات التي لها علاقة بصحة الإنسان وحيواناته.

رابعاً: تركيب البيرثرينات المخلقة

والآن نتكلم عن تركيب البيرثرينات المخلقة ومشابهاتها الفراغية والضوئية، حيث أن حامض الكريزانثيمم ومشتقاته لها مشابهان فراغيان هما: السيس Cis، والترانس Trans ينتجان من الترتيب الفراغي لمجاميع الأيزوبيوتينيل والكربوكسيل، وكذلك المشابهات البضوئية (+) أو (–) التي تنتج

من إعادة الترتيب المطلق R و S للمجاميع الإحلالية على ذرتي الكربون رقمي ١ ، ٣ في حلقة السيكلوبروبان. وفي حالة حامض ٤- كلوروفينيل فاليرك (-CL-Vacid) يكون له مشابهان ضوئيان (+) أو (–)، أو (S)، (R)، كما في حالة كحول ٣- فينوكسي بنزيل (PBalc). ونتيجة لوجود المشابهات الفراغية والضوئية لكل من الشق الحامضي والكحولي في المركب الواحد نحصل على أعداد مختلفة من المشابهات، وعلى سبيل المثال يكون للفينفاليرات أربعة مشابهات ضوئية: SS، وSR، وRS، وRR.

والشكل التالي (شكل ٤) يوضح تركيب البيرثرينات الطبيعية الموجودة في زهور نبات الكريزانثيمم، وهي جميعا تحتوي على الشق الحامضي الكريزانثيمويل، ولكنها تختلف تبعا للشق الكحولي.

شكل (٤): يوضح أهمية البيرثرينات المخلقة المحتوية على شق حامض الكريزانثيمم

الشق الحامضى ← CH3 CH3 CH3 CH3 H H COO H CH3 R O → الشق الكحولى

Pyrethrin I — $CH = CH_2$

jasmolin I — CH_2CH_3

Cinerin I — CH_3

الشق الحامضى ← CH3 OO CH3 CH3 CH3 H H COO H CH3 R O → الشق الكحولى

Pyrethrin II — $CH = CH_2$

jasmolin II — CH_2CH_3

Cinerin II — CH_3

جدول (٩): يوضح التركيب الكيميائى واستخدامات البيرثرينات المخلقة المحتوية على حامض الكريزانثيميك

التركيب الكيماوى	الأسم والمكتشف	الخواص	الاستخدام	الشركة المنتجة
	الليثرين Schechter et al (١٩٤٩)	عامل الثبات – متطاير سهل الحصول عليه بالمقارنة بالبيرثرينات	لفائف وحصائر البعوض مادة محدثة للصرع في الرش داخل المباني	سوميتومو روسيل أوكلاف
	تترامثرين Kato et al (١٩٦٤)	أكثر كفاءة – مادة محدثة للصرع للذباب المنزلي بدرجة تفوق الليثرين	مادة محدثة للصرع في الزيت والأيروسول	سوميتومو
	ريسمثرين Elliot et al (١٩٦٧)	كفاءة تماثل ١٥ ضعفا مثل البيرثرينات الطبيعية على الذباب	مادة قاتلة في مستحضرات الرش الزيتية والأيروسولات	إس بي بينك روسيل أوكلاف سوميتومو
	فيورامثرين Katsuda et al (١٩٦٨)	أكثر تطايرا وإحداثا للصرع عن البيرثرينات الطبيعية	حصائر الباعوض	سوميتومو
	فينوثرين Itaya et al (١٩٦٨)	أكثر ثباتا وأسهل في الحصول عليه، وهو مادة قاتلة، بالمقارنة مع الريسمثرين	مادة قاتلة في مستحضرات الرش الزيتية والأيروسولات	سوميتومو
	سيفينوثرين Matsuo et al (١٩٧١)	كفاءته ٣ أضعاف الفعل القاتل لمركب الفينوثرين	مادة قاتلة في مستحضرات الرش الزيتية والأيروسولات	سوميتومو

وفيما يلي بعض تركيبات حامض الكريزانثيميك

Me Me
Me
Me
H
H
CO

COOH
ethano-chrysanthemic acid
1

COOH
"dienyl" acid
2

O
5
COOH
"kadethrin" acid
3

وفي الجانب المقابل يحتوي التالي على التركيب الكيميائي واستخدامات البيرثرينات المخلقة المحتوية على شقوق حامضية أخرى

التركيب الكيماوي	الأسم والمكتشف	الخواص	الاستخدام	الشركة
M-108	فينوثرين (١٩٦٧)	مادة محدثة للصرع أكثر تطايرا في مكافحة البعوض، بالمقارنة باللالثرين	لفائف وحصائر البعوض ويضاف كمادة محدثة للصرع في مستحضرات الأيروسول	سوميتو
S-3206	فينبروباثرين (١٩٧١)	أكثر ثباتا من السيفنوثرين وهو مركب فعال ضد الأكاروسات	مبيد حشري وأكاروسي في مجال المحاصيل الزراعية	سوميتو
Cl S-5602	فينفاليرات (١٩٧٤)	أكثر ثباتا وكفاءة ضد الحشرات عن الفينبروباثرين	مبيد حشري ضد آفات القطن والفواكه، وكذلك الخضروات	سوميتو
Cl Cl NRDC-143	بيرمثرين (١٩٧٤)	مبيد حشري فعال ضد الحشرات المنزلية وكذلك الزراعية	مادة قاتلة للصراصير، وكذلك حشرات الفواكه والخضراوات	سوميتو شل
Cl Cl NRDC-149	(سيبرمثرين) (١٩٧٤)	مبيد حشري فعال بدرجة تفوق البيرمثرين ضد الحشرات الزراعية علاوة على ثباته العالي	مبيد حشري فعال ضد آفات القطن والفواكه والخضراوات	شل

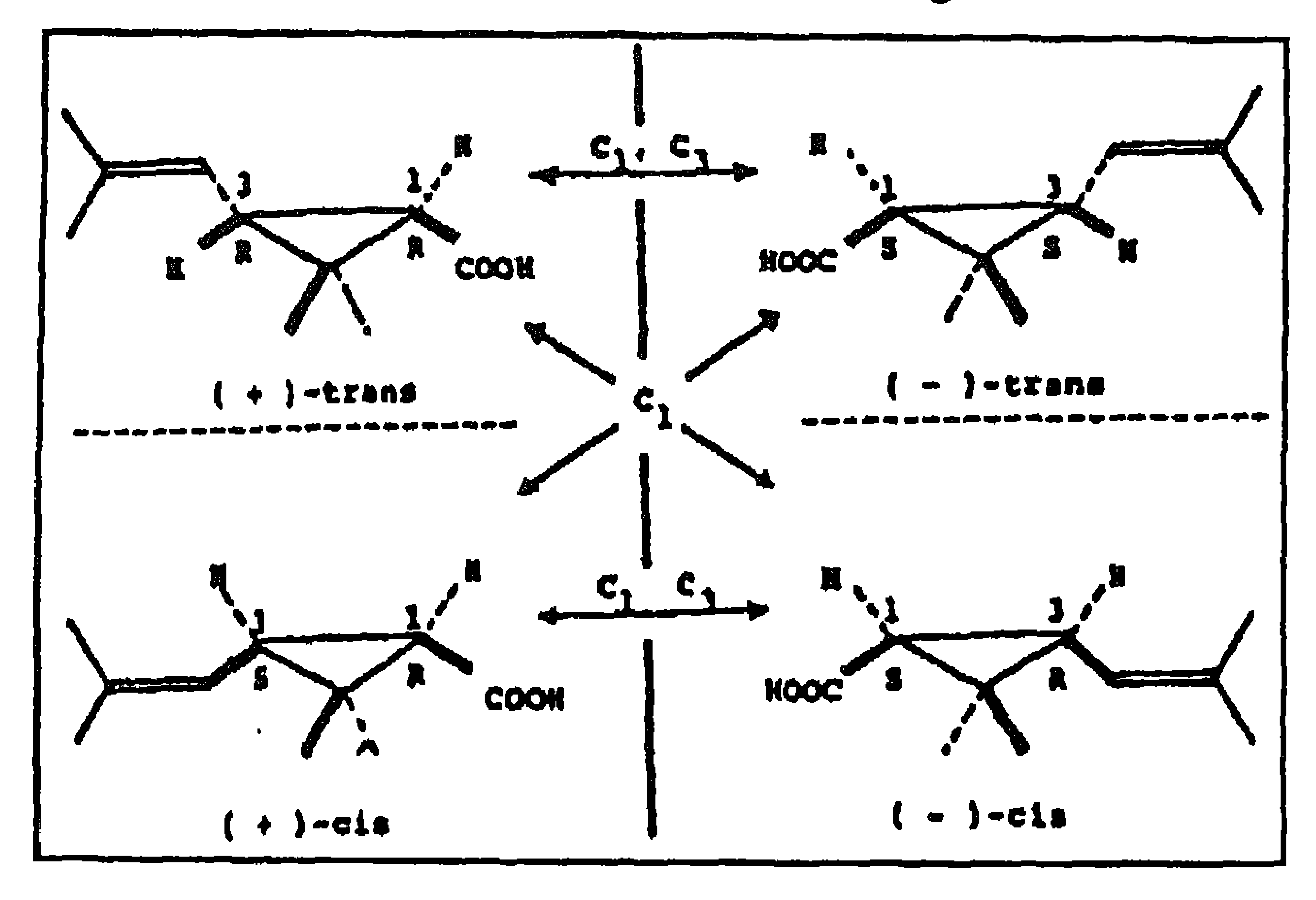
NRDC-161	ديكامثرين (١٩٧٤)	ثابت بدرجة تفوق عدة مرات مركبات، خاصة الريبكورد	مبيد حشري ضد آفات القطن والفواكه والخضراوات، وكذلك الحشرات داخل المنازل	روسيل أوكلاف

وهذه إحدى التركيبات الجديدة في معامل شركة روسيل أوكلاف بفرنسا.

(Ackermann *et al*., 1980; Roussel-Uclaf, 1978)

Iralomethrin, X = Br;
Iralocythrin, X = Cl

وهذا الشكل (٥) يوضح المشتقات الفراغية لحامض الكريزانثيم



شكل (٥) المشتقات الفراغية لحامض الكريزانثيميك وهذه الصورة توضح التناسق الجزيئ ودوره في تكوين المشابهات في حامض الكرايزانثيميك، وكذلك الفينايل أيزوفاليرك أسيد.

Me, Me, Me, H, H, Me, COOH
(1R, 3R)-(+)-
CHRYSANTHEMIC ACID

Me, H, R, R, H, Me, COOH
(S)-(+)-α ISOPROPYL
PHENYLACETIC ACID

خامساً: البيروثرويدات المخلقة صناعيا:

لقد ادى التوصل إلى معرفة تركيب البيروثرينات الطبيعية إلى امكانية تخليق مركبا شبيه بها في نشاطها الإبادي الحشري أو أكثر وأيضا أكثر ثباتا للضوء والهواء الجوي والعديد من هذه المركبات التي اختبرت أو سوقت موضحة بالجدول الآتي (١٠) موضح به أيضا بعض خصائصها.

المركب	الصدمة العصبية Knockdown	السمية النسبية للذباب المنزلي	الجرعة السامة للفئران عن طري الفم (ملليجرام/كم من وزن الجسم
بيرثرين	جيد	٢	معتدل Moderate
بيوالثرين	جيد	٦	معتدل
الثرين	معتدل Fair	٣	معتدل
ريزمثرين	فقير	٤٢	عالية
بيوريزمثرين	معتدل	١٠٠	عالية جدا

تترامثرين	جيد	٢	عالية جدا
بيرمثرين	فقير	٦٠	معتدل
ديكامثرين	فقير	١٩٠٠	منخفضة جدا
فينفاليرات	معتدل	٣٨	منخفضة

الجرعة القاتلة LD_{50} للبيرثرينات تكون في المدى من ٥٧٠ إلى ١١٠٠ ملليجرام/كجم. وهذا المدى يمثل السمية المعتدلة، والسمية تكون منخفضة إذا كانت LD_{50} أكثر من ١١٠٠ ملليجرام وتكون مرتفعة أو عالية إذا كانت قيمة الـ LD_{50} أقل من ٥٧٠ ملليجرام/كجم.

والالثرينات allethrins أول المركبات التي خلقت ولها درجة سمية للذباب المنزلي كسمية البيرثرينات الطبيعية، ولكنها ذات تأثير صاعق ضعيف Knockdown عن البيرثرينات الطبيعية، وتزداد كفاءة الالثرينات عندما يضاف إليها المنشطات ولكن هذه الزيادة تكون أقل عما في حالة المواد الطبيعية. ومخلوط الالثرين سائل بني اللون لا يذوب في الماء ولكن يذوب في الزيت ومتطاير نوعا ما وثابت للحرارة. والرمز الكيميائي للالثرين:-

Allethrin

CH3 CH3 C=C H CH3 CH3 COO CH3 CH2—CH=CH2 O

Four isomeric acids (unseparated)

Allethrolone has an allyl (propenyl) side chain

وحضرت بعد ذلك العديد من المركبات وابتداء من عام ١٩٦٨ بدأ تخليق العديد من المشتقات البيروثرويدية الثابتة للضوء والتي منها:-

(١) ريزمثرين:

RESMETHRIN, BENZYFUROLINE, BIORESMETHEIN, CHRYSON, CROSSFIRE, FMC-17370, FOR-SYN, NRDC 104, SBP-1382, SYNTHRIN

(5-Benzyl-3-furyl) methyl 2, 2-dimethyl-3-(2-methylpropenyl) cyclopropanecarboxylate

وهو مبيد حشري اختياري يعمل كسم بالملامسة وله تأثير صاعق ويستخدم لمكافحة الذباب والصراصير والنمل والبعوض والزنابير Wasps والعناكب Spiders والبراغيث ويستعمل للأغراض المنزلية ولمكافحة آفات الحدائق. سميته للثدييات ضعيفة حيث أن ج.ق.ه للفئران عن طريق الفم ٢٥٠٠ ملليجرام/كجم من وزن الجسم.

(٢) فينوثرين – سومثرين:

PHENOTHRIN, SUMITHRIN, S-2539

3-phenoxybenzyl-d,1-cis,trans chrysanthemate

وهذا المبيد يستعمل لمكافحة معظم حشرات رتبة حرشفية الأجنحة ونصفية الأجنحة الصراصير، بق الفراش والبراغيث والذباب، القمل والبعوض وهو يستعمل خارج الولايات المتحدة الأمريكية لمكافحة الحشرات المنزلية. وهذا المبيد تأثيره المتبقي قصير ويقتل الحشرات كسم بالملامسة وكسم معدي وهو ذو تأثير صاعق سريع وهو غير سام عمليا إذ أن الجرعة القاتلة لخمسين في المائة من الفئران المعاملة (ج.ق.٥٠) هي ١٠,٠٠٠ ملليجرام/كجم.

(٣) سيبرمثرين Cypermethrin

***CYPERMETHRIN*, AMMO, ARRIVO, BARRICIDE, CYMBUSH, IMPERATOR, KAFIL SUPER, PP-383, RIPCORD, SHERPA**

(±) alpha-cyano-3-phenoxybenzyl (±) cis.trans 3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-dimethyl cyclopropane-carboxylate

وهو مبيد حشري ذو تأثير بالملامسة وله تأثير عن طريق المعدة. ويستعمل لمكافحة حشرات حرشفية الأجنحة وغمدية وثنائية الأجنحة وهو غير سام عمليا حيث أن ج.ق.٥٠ = ٤٠٣٠ ملليجرام/كجم.

(٤) الدلتامثرين – الديكلمثرين Deltamethrin = Decamethrin

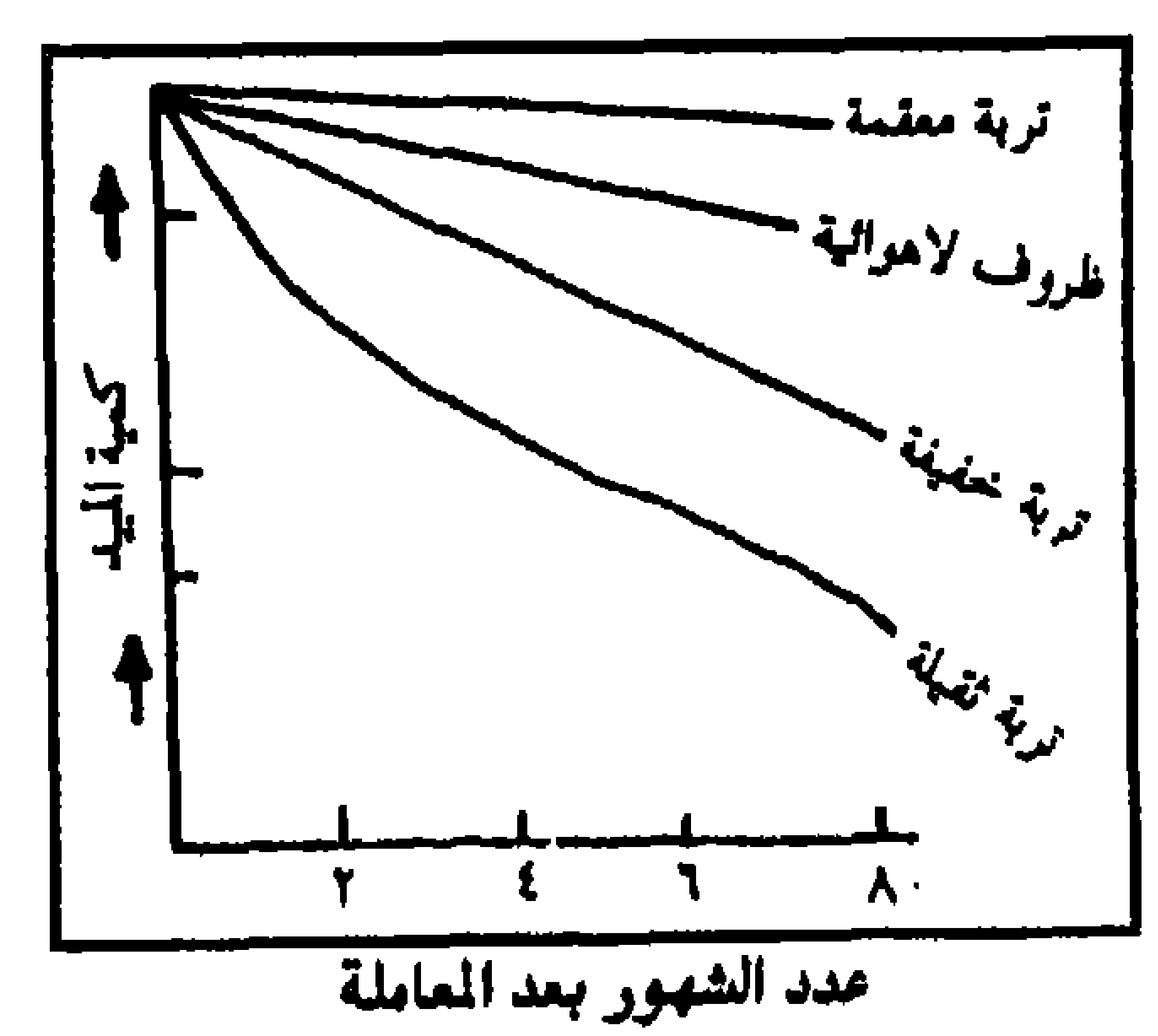
DECAMETHRIN, DECIS, K-OTHRIN

(s)-alpha-Cyano-M-phenoxybenzyl (1*R*, 3*R*)
-3-(2,2-dibromovinyl)-2,2-dimethyl
cyclopropane-carboxylate

يستخدم لمكافحة حشرات رتبة حرشفية الأجنحة وغمدية الأجنحة والذباب المنزلي والتربس والعديد من الحشرات الأخرى. وهذا المبيد أقوى المبيدات البيروثرويدية وتأثيره يظهر بسرعة وله بعض النشاط الطارد وليس له تأثير جهازي. ورشه يعطي وقاية للنبات من ٧–٢١ يوم. والمركب ذو سمية عالية للثدييات إذ أن ج.ق.₅₀ = ١٢٨ ملليجرام/كجم.

سادساً: الأنهيار الضوئي للبيرثرينات المخلقة Photodegradation

(أ) الأنهيار في حالة الفيلم الرقيق Thin film



عدد الشهور بعد المعاملة

شكل (٦) انهيار الفينفاليرات فى الأراضى

ثبت من الدراسات التي أجريت على مختلف البيرثرينات حدوث انهيار فقط. بالتطاير أما التحول، فيختلف مساره تبعا للشق الكحولي. وتراوحت فترة التعريض للضوء، والتي تسبب فقدا بنسبة ٩٠٪ من الكمية الأصلية من ٠٫٢ إلى ١٦ ساعة حسب نوع المركب وهذا يشير إلى السرعة الشديدة للانهيار، بينما يتمثل الانهيار الضوئي للشق الحامضي في أكسدة مجموعة الميثايل للمشابه الترانس، منتجا مشتقات كحولية وألدهيدية، وأخرى خاصة بحامض الكربوكسيليك، وكذلك أكسدة الرابطة الزوجية للأيزوبيوتينيل، وتحولها إلى مشتقات كيتونية علاوة على كسر هذه الرابطة الزوجية، منتجا استرات الترانس حامض الكربونيك.

ولقد قورين معدل الانهيار الضوئي للبيرثرين بالمقارنة مع الريسمثرين والبيوريسمثرين. وقد حدث تحت الظروف الداخلية ٥٠٪ فقد للبيرثرينات المحتوية على كحول ٥-بنزيل-٣-فيوريل ميثايل خلال ٤-٦ ساعات، بينما ظل البيرمثرين ثابتا لمدة ٣ أسابيع. وفي ضوء الشمس خارج المباني ظل البيوريسمثرين ثابتا لمدة ١-٢ ساعة، بالمقارنة بأربعة أيام في حالة البيرمثرين. ومن هذا استنتج أن ثبات البيرمثرين يعادل من ١-١٠٠ ضعف، مثل ثبات البيرثرينات الأخرى محل الدراسة.

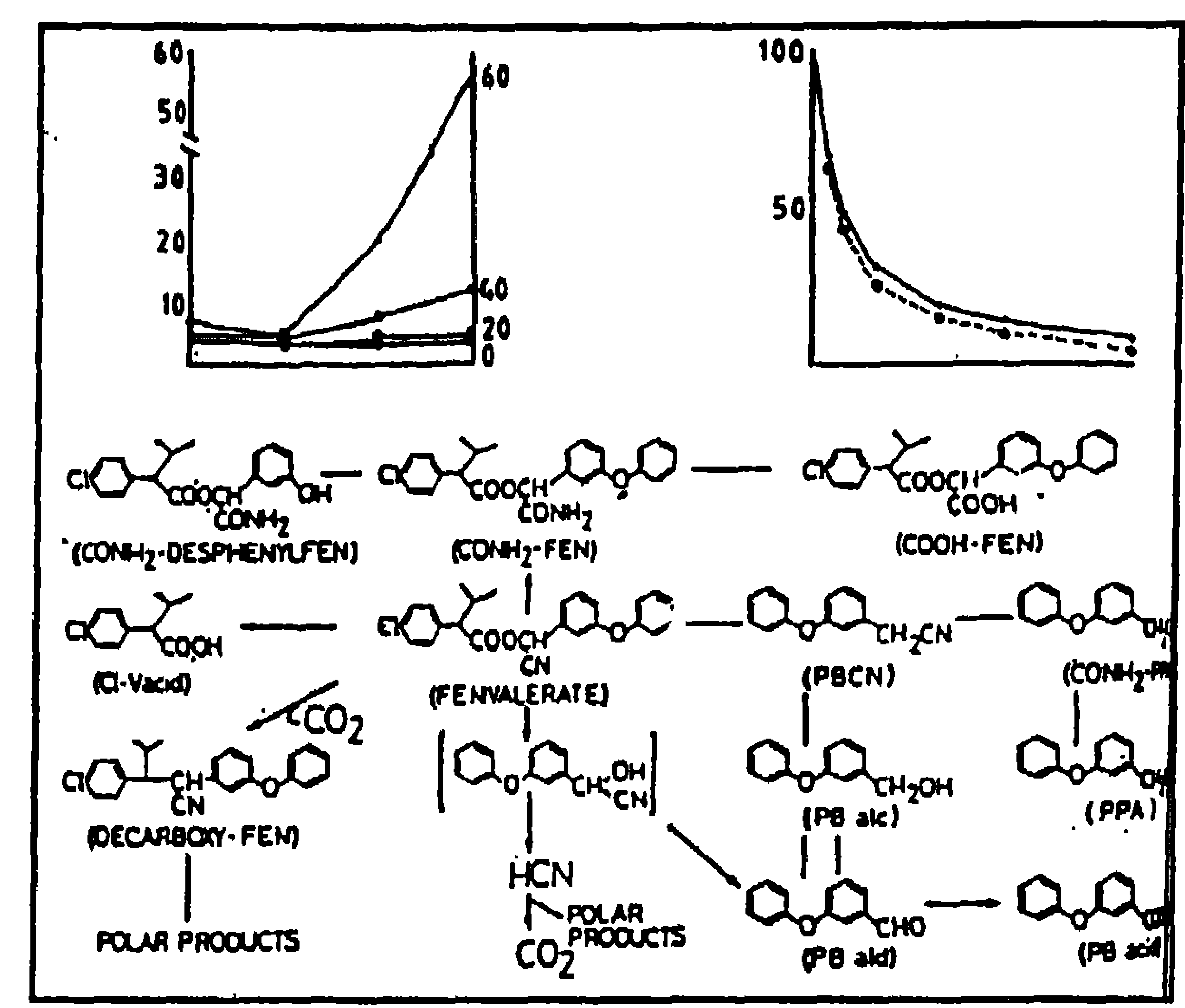
(ب) الانهيار الضوئي في الماء

في بعض الأحيان أمكن الكشف عن البيرثرينات المخلقة التي تستخدم في مكافحة الآفات الزراعية في البيئات المائية، كالأنهار، والبحار، والبحيرات، وهذا يأتي من تساقطها مباشرة بعد الانثار خلال التطبيق، أو يحدث غسيل

للجزيئات التي تبخرت في الهواء بواسطة ماء المطر. وعندما تصل البرثرينات إلى الماء، فإنها تختفي بسرعة بالتفاعلات الضوئية في ضوء الشمس ،وكذلك عن طريق التحلل المائي والتمثيل بفعل الكائنات الدقيقة أو الامتصاص على حبيبات التربة أو المواد المعلقة في الماء، ومن ثم تمثل عمليات الانهيار الضوئي في الماء مفتاح تخليص البيئات المائية من هذه المركبات،مما شجع على دراستها بعناية كبيرة.

ولقد اتضح من التجارب المعملية فقط ٢٥٪ من مركب الريسمثرين في الماء عند تعرضه للإشعاع لمدة ٦٠ دقيقة، بينما لم يفقد سوى ١٠٪ في الظلام، ونتج عن التكسير مركبات التراس أيبوكسي ريسمثرين.

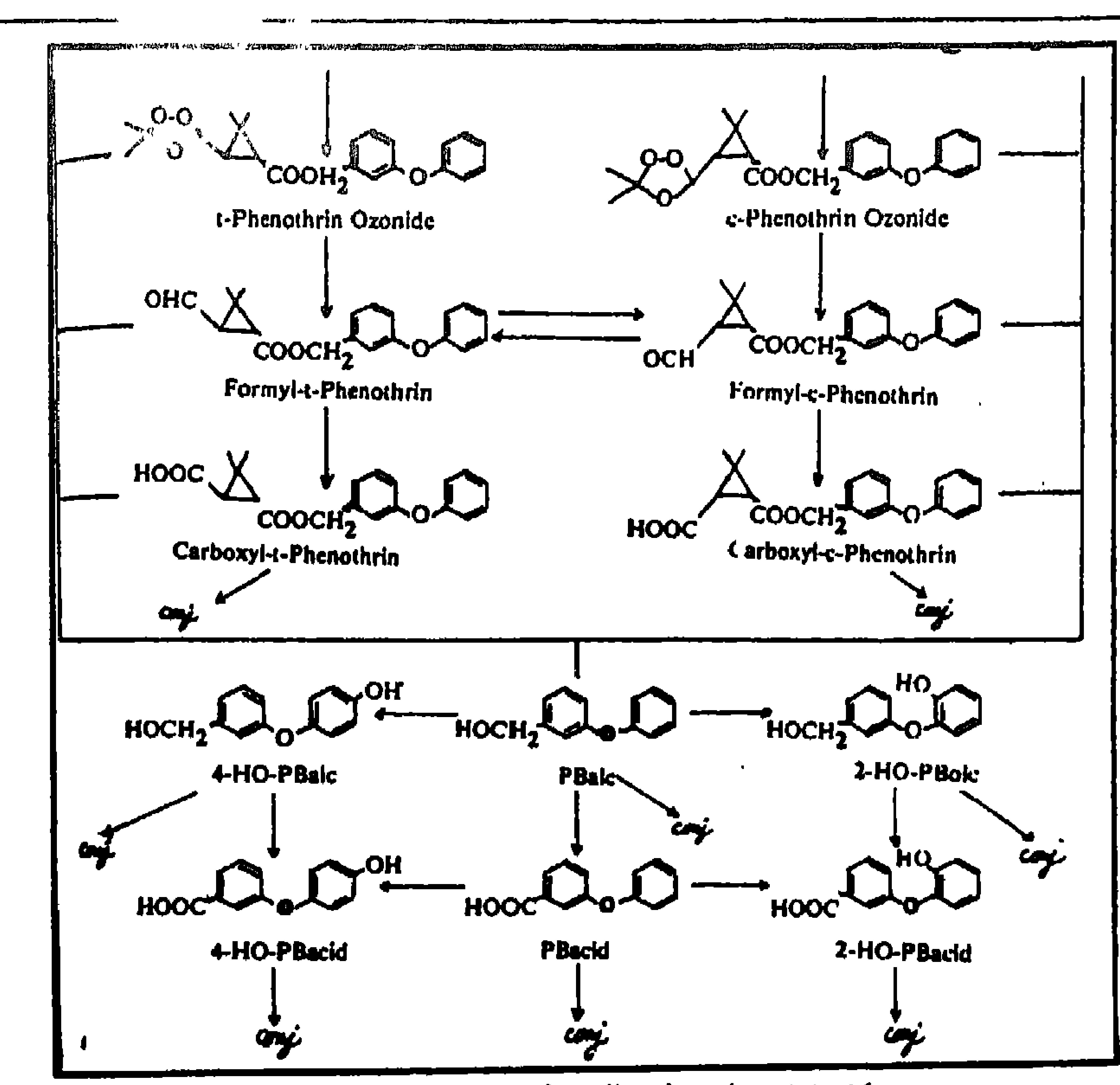
أما الدراسة المقارنة للانهيار الضوئي لبعض البيرثرينات في المحاليل المائية فقد أسفرت عن التتابع التالي: د لتامثرين سيبرمثرين بيرمثرين فينفاليرات. ولقد تراوحت نصف فترة حياة الفينفاليرات من ٤ أيام في الصيف إلى ١٣–١٥ يوما في لشتاء، تبعا لاختلاف شدة الضوء في الفصلين. ولم تنشط التفاعلات الضوئية لهذا المركب في المحاليل في وجدود الأسيتون أو المواد المجودة طبيعيا في مياه النهر أو البحر. ويختلف معدل التحلل الضوئي على الأعماق المختلفة كما في هذا الشكل.



شكل (٧) بعض العوامل المؤثرة على انهيار الفينفاليرات فى الماء ومسارات التمثيل

(جـ) الانهيار على السطوح النباتية

يدخل هذا السلوك ضمن تفاعلات التمثيل، ويسبق التفاعل الضوئي التمثيل لأي مركب بيرثرويد، ففي مركب الفينوثرين المشعع (ك١٤) يحدث له تحلل أوزوني ozonolysis عند الرابطة الزوجية للأيزوبيوتينيل بفعل الهواء وضوء الشمس. وتكون طول فترة حياة المركب الأوزوني الناتج قصير جدا، حيث تتحلل بسرعة وتعطي مشتقات الفورميل والكربوكسي فينوثرين، والتي يحدث لها تمثيل بالتحلل المائي لرابطة الإستر والهيدروكسلة في المواضع ٢ ، ٤ على الشق الفينوكسي، وكذلك أكسدة كحولات البنزيل إلى أحماض البنزويك .. وهذا الشكل يوضح مسار تمثيل الفينوثرين داخل وخارج النباتات.



شكل (٨) مسار تمثيل الفينوثرين اخل وخارج النباتات

ولقد اتضح من الدراسات المقارنة لثبات البيرثرينات المخلقة شدة ثبات الفينفاليرات، بالمقارنة بالبيرمثرين، والسيبرمثرين، والدلتامثرين، وذلك يرجع إلى قلة تطاير الفينفاليرات من على أسطح الأوراق النباتية المعاملة، كما أنه يقاوم التحلل الضوئي بدرجة تفوق المركبات الأخرى. ويظل معظم الفينفاليرات على الصورة الأصلية بدون التحول إلى المشابهات، كما في البيرمثرين، والسيبرمثرين. وهذا يرجع إلى عدم وجود الذرات الحساسة للضوء في حلقة البروبان الحلقية.

(د) الانهيار على سطح التربة

من المؤكد حدوث تساقط لجزيئات محلول الرش المحتوي على البيرثرينات المخلقة على سطح التربة خلال التطبيق، وكذلك بعد تساقط المطر بما يحمله من ذرات الغبار العالق عليها المبيد، وفي معظم الحالات تدمص هذه المركبات على سطح التربة، ومن ثم تصبح ذات حساسية عالية للانهيار الضوئي وفي متناوله. ويتوقف معدل الانهيار الضوئي على عوامل متعددة، منها نوع التربة، كما كان مشتق $CONH_2$ – فينفاليرات هو الشائع (٣٠٪)، وهو ينتج من هدرجة مجموعة السيانيد وتحولها إلى $CONH_2$ بمساعدة ضوء الشمس. وهذا يختلف تماما عما يحدث أن انهيار ضوئي في الماء، حيث كان ديكربوكسي فينفاليرات (٢٠٪)، والمشتق المعروف PB acid (٤٣٪)، والـ CL-Vacid (٨٥٪) من أكثر المركبات تكوينا في هذا الوسط. ويزداد معدل ارتباط البيرثرينات بزيادة محتوى التربة من المواد العضوية.

سابعاً: تقنيات التفاعلات الضوئية للبيرثرينات

Mechonisms of Photodegradation

(أ) تكوين مشابها السيس والترانس Cis-Trans Isomerization

وهذه من التفاعلات الأساسية لحلقة البروبان. وينشط هذا التفاعل بوجود الأيزوبيوتيروفينون، بينما يثبط بمادة البيريرلين، وكذلك ٣,١ – سيكلو هكسادايين. ويزداد معدل التفاعل الضوئي في الماء ثم الإيثانول، ثم الميثانول.

ويحدث فتح لحلقة البروبان فيما يعرف بالـ Disrotatory، وتعطي المشبهات سيس وترانس إذا حدث دمج للإلكترونات (أ) في Disrotatory ، أو Conrotatory على التوالي. وتحدث هجرة لأحد الإلكترونات في المكون الوسيط إلى أكسجين الكربونيل، مما يعطي الألفا – لاكتون بعد التكوين الحلقي Cyclization وفي بعض الأحيان ينتج الوسيط مشتقات الفينيل بالانشطار.

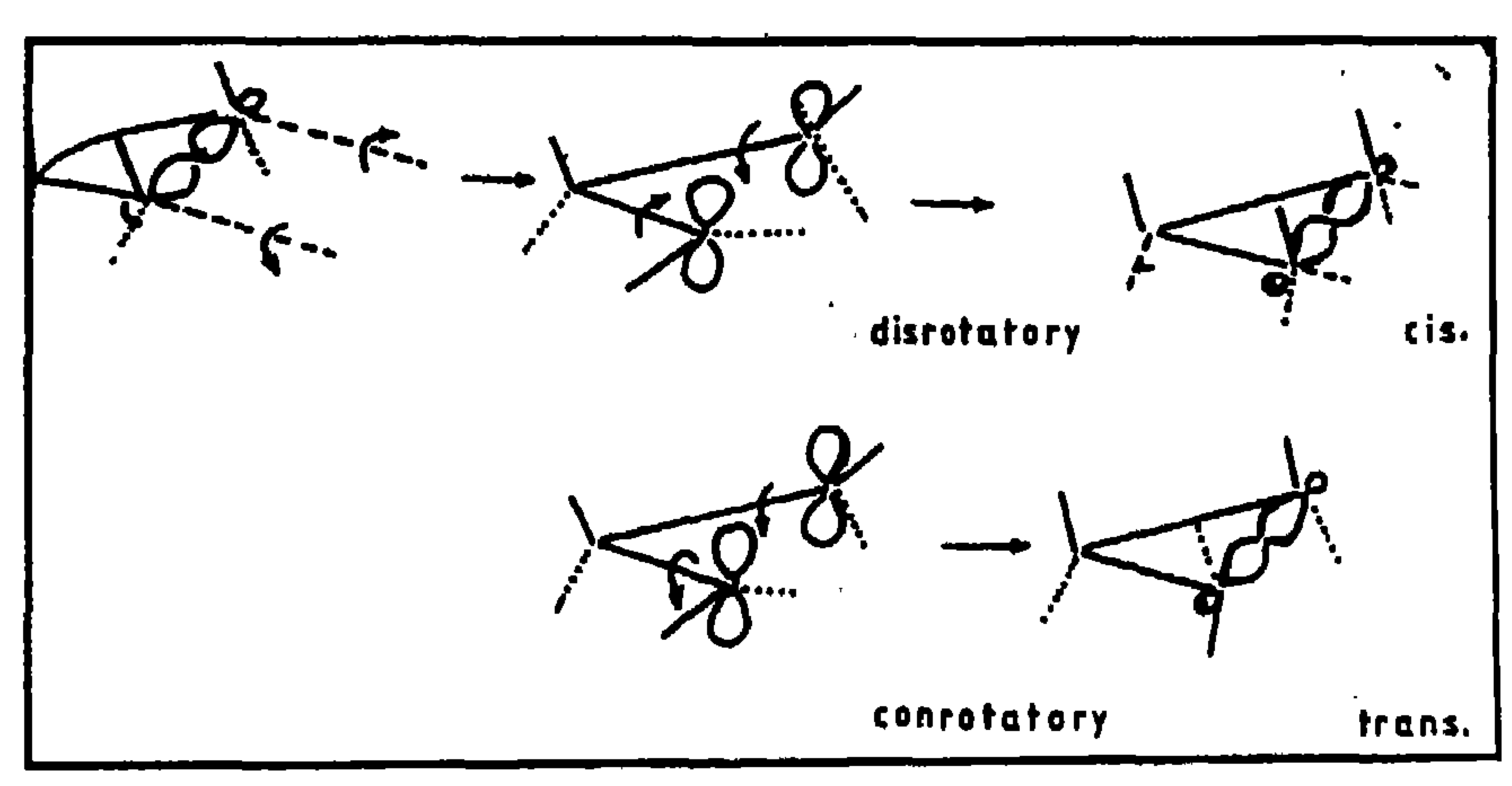
(ب) تكوين المشابهات **Epimerization at the benzyl carbon** .

(جـ) فقد الكربوكسيل الخاص برابطة الإستر.

(د) فقد الكربنة الخاصة برابطة الإستر.

(هـ) فقد الهالوجينات بالاختزال.

(و) هناك تفاعلات أخرى. مثل الأكسدة، وتكوين المشتقات الأوزونية.



شكل (٩): تكوين المشابهات لمركب الفينفاليرات

ولقد درست التأثيرات السامة لنواتج الانهيار الضوئي لمركب الفينفاليرات عن طريق حقن الفئران البيضاء. واتضح من النتائج أن مركبين فقط من تلك التي نتجت من الانهيار الضوئي ذت سمية تفوق المركب الأصلي، وهما: البنزويل سيانيد، والبنزيل. ولم تظهر جميع المركبات الناتجة مقدرة على إحداث الطفرات، كما في الجدول التالي:

جدول (١١): مقدرة نواتج الانهيار الضوئي للفينفاليرات على إحداث الطفرات.

المركب	الجرعة النصفية القاتلة للفئران	التأثير الفطري
Fenvalerate	أكثر من ٥٠٠	سالب
decarboxy-Fenvalerate	أكثر من ٥٠٠	سالب
P Benzyol cyanide	٢٢	سالب
P Bacid	أكثر من ٥٠٠	
P Balc	أكثر من ٥٠٠	
P Bald	أكثر من ٥٠٠	
P Benzyl cyanide	١٠٥	
D- Vacid	أكثر من ٥٠٠	

الفصل الثامن

مبيدات حشرية من مجاميع أخرى

أولا – مركبات ثاني نيتروفينول Dinitrophenols

لقد بدأ استخدام مشتقات ثاني نيتروفينول عام ١٨٩٢ في ألمانيا وقد انتشر استخدام المركبات الآتية من هذه المجموعة:

١- مركب D N O C (4.6 – dinitro – o – cresol) مادة صلبة صفراء تنصهر على درجة ٨٥ °م – عديمة الرائحة تذوب في الماء بنسبة ٠,١٤٪ على درجة ١٥°م. ويكون المركب أملاحا مع القواعد العضوية وغير العضوية مثل أملاح الأمونيوم والصوديوم والبوتاسيوم والكالسيوم والباريوم وهي قابلة للذوبان في الماء.

٢- مركب D N O CHOP (4.6-dinitro-o-cyclohexyl phenol) وهو مادة صلبة بيضاء مصفرة عديمة الرائحة تنصهر على ١٠٦°م والمركب يكون أملاحا مثل DNOC وقابليته للذوبان في الماء تتفاوت من ١,٨ ملجم/لتر عند PH = ١، ١٥ ملجم/لتر عند PH = ٦,٥ وهو يذوب جيدا في المذيبات العضوية.

٣- مركب DNOSBP (4.6-dino-o-sec-butyl phenol) وهو ينصهر على درجة ٤٢°م. وقد استخدم هذا المركب الأخير مبيدا للحشرات ومبيد للفطريات ويستخدم على صورة ملح ثالث إيثانول أمين ورموز للمركبات الثلاثة كالآتي:

DNOC DNOSBP

وقد وجد أن معمل التوزيع الجزئي Partitioning لمركب DNOCHP في مستحلبات الماء والزيت تتفاوت بين أكثر من ٩٪ من المركب في صورة الزيت عند pH ٣,٥ وإلى أقل من ٥٪ عند رقم pH من ٨-١١. وهذا التوزيع الجزئي يؤثر تأثيرا كبيرا على مدى سمية المركب كمبيد للبيض ovicldal action وكذلك لها تأثر على المركبات للنباتات. وقد اتضح أن الظروف المثلى هو وجود المركب في بيئة حامضية بحيث يثبط تأين مجموعة الفينول مما يقلل خواصها القطبية ويزيد ذوبان المركب في الدهون مما يزيد فعاليته كمبيد بالملامسة.

وبالإضافة إلى ذلك فإن مجموعة الأيدروكسيل الفينولية لمركبات ثاني النيتروفينول – مسئولة لسلوكها الحامضي عن التأثير الضار بالنبات. وقد ثبت أن ملح ثالث الإيثيل أمين أو ملح ثاني سيكلوهكسيل أمين لهذه المشتقات أقل في تأثيرها الضار بالنموات الخضرية ولما كان تكون هذه الأملاح يتم بسرعة فإن صور مساحيق هذه المركبات تحضر بخلط المبيد مع هذه المجموعة مع المواد المخففة الحامضية الغير أيونية مثل مسحوق قلف ثمار جوز الهند أو غيره من قلف أشجار الخشب الأحمر.

وتعمل تحضيرات من DNOC على صورة عجينة مع الماء تركيزها ٢٠-٣٣٪ مع ملح الصوديوم أو صورة مسحوق قابل للبلل ٤٠٪ لتستعمل كمبيد ضد البيض على الأشجار المتساقطة الأوراق وذلك لمكافحة المن والأكاروش والحشرات القشرية المختلفة على أشجار الفاكهة وكذلك كسموم في طعوم سامة ضد النطاط.

والمركب D N O C H P يجهز على صورة مسحوق قابل للبلل ٢٠٪ أو مسحوق تعفير ١,٥٪ من ملح ثاني سيكلوهكسيل أمين لمكافحة العنكبوت الأحمر على أشجار كالتفاح والموالح ومحاصيل البقول والفول وغيرها.

وأفراد مجموعة مبيدات مشتقات ثاني نيتروفينول عموما غير قابلة للامتزاج مع الزيوت الصيفية كما أن من المشكوك فيه مواءمتها للخلط مع مركبات الزرنيخ — الكريوليت — الروتينيون — بيريثرم — نيكوتين — رابع ايثيل البيروفوسفات — الباراثيون — الجير — الكبريت — مخلوط بودر ومشتقات الكيثيون المستخدمة كمبيدات فطرية.

وكذلك فيجب الاحتياط في استخدامها على النموات الخضرية بسبب الضرر الذي يحدث من زيادة التركيز أو نتيجة ارتفاع الحرارة والرطوبة الجوية.

الأعراض التوكسيكولوجية:

المركبين D N O C H P , D N O C قد أظهرت زيادة كبيرة في سرعة استهلاك الأكسجين في كل من الحشرات والثدييات المعرضة للتسمم بهذين المركبين — وذلك نتيجة أنزيمات الفسفرة المؤكسدة Oxidative

phosphorylation وهذا التنشيط في عمليات التحويل الغذائي هو المسئول ن التأثير السام لهذه المركبات.

وهناك مركب شبيه بالمركبات الثلاثة السابقة هو 2.4 – dinitroanisole ورمزه :

OCH_3, NO_2, NO_2

ودرجة إنصهار المركب ٢٠٨°م وهو مادة بلورية صفراء قد تستخدم بنجاح كمبيد للبيض وكذلك استخدم في تحضيرات لمكافحة القمل والصراصير والنمل وكذلك فهناك مشتق ثنائي نيترو تركيبه كالآتي:-

4.6 – dinitao – 2 – caprylphonyl crotonate

NO_2, O_2N, $-O-\overset{O}{C}-CH=CH-CH_3$, $CH(CH_3)C_6H_{13}$

وهو يستخدم كمبيد فطري أو أكاروسي. وهو سائل لونه بني غامق مجهز للاستخدام على صورة مسحوق قابل للبلل ٢٥٪.

ثانيا – الثيوسيانات العضوية:

لقد ظهرت بعض المركبات التركيبية من هذه المجموعة في الأسواق منذ عام ١٩٣٣. وهذه المركبات تحضر من تفاعل هاليد الألكسيل أو الأيريل مع ثيوسانات البوتاسيوم:

$$R-Cl+KSCN \rightarrow RSCN+KCl$$

وأول هذه المركبات انتشارا كان (Lenthane 384) ورمزه التركيبي كالآتي:

$C_4H_9 - O - CH_2 - CH_2 - O - CH_2 - CH_2 - SCN$

B – Butoxy – B – Thiocyanediethyl ether

ثم المركب التالي (Bethane 80) ورمزه التركيبي كالآتي:

$C_{11}H_{23}COO - CH_2 - CH_2 - SCN$

B – Thiocyanediethyl laurate

ويستخدم كل من هذين المركبين في تحضيرات مع الزيوت البترولية بنسبة ١:١.

والمركب الثالث هو (Lethane A 70) ورمزه التركيبي كالآتي:

$NCS - CH_2 - CH_2 - O - CH_2 - CH_2 - SCN$

B,B – dithiocyanodietyl ether

والمادة التجارية موجودة بنسبة ٩٠٪ كما يستخدم كمسحوق تعفير بتركيز ١٣,٥٪ وكذلك المسحوق القابل للبلل.

والمركب الرابع أسمه التجاري (Thanite) وهو مخلوط من ٨٢٪ من مركب fenchyl thiocyaneacetate ١٨٪ من مركب isoboranyl thiocyaneacetate.

Fenchyl

Isobornyl

وتستعمل هذه المركبات من مجموعة الـ(Lethanese) وكذلك الـ(Thanite) بتركيز ٢,٥ إلى ٥٪ في الكيروسين المنزوع رائحته وذلك لرش قطعان الماشية المنتجة للبن كذلك لمكافحة الحشرات المنزلية.

ولهذه المركبات قدرة عالية لإصابة الحشرات بالشلل ولذلك فلها تأثير صاعق للحشرات وهو شابه مثل هذا التأثير من مشتقات البيريثرم.

وقد وجد أن إضافة ٠,٥ إلى ١٪ من مبيدات الهيدروكربونات المكلورة إلى تحضيرات الثيوسيانات العضوية يزيد فعاليتها وأثرها الباقي الطويل.

وتستعمل (Lethanes 60 & A 70) لمكافحة حشرات المن الذباب الأبيض والتربس والبق الدقيقي في الصوب الزجاجية وفي الحدائق وعلى محاصيل الخضر ومن مميزاتها أنها قابلة للامتزاج مع مشتقات البيريثوم والروتينون وكثيرا ما تستعمل على صورة مخلوط معها. وهذه المركبات من الثيوسانات العضوية كلها ذات تأثير بالملامسة وتحدث تأثيرا على الجهاز العصبي.

ومميزات هذه المركبات:

١- أنها شديدة السمية للثدييات.

٢- من الأبحاث التي أجريت حديثا أثبت السباعي لأول مرة قدرة مركب (الثانيت) (Thanite) وهو أحد أفراد الثيوسانات العضوية على تنشيط التأثير السام للكاربامات مثل Sevin وسنتناول ذلك بالتفصيل في الفصل الخاص بالتأثير المشترك والمنشط للمبيدات الحشرية.

٣- تزيد من التأثير الصاعق Knockdown effect.

٤- سالبة في عبورية المقاومة negative cross resistance.

الفصل التاسع

الزيوت المعدنية والبترولية

مقدمة

يرجع بدء استخدامها كمبيدات حشرية إلى عام ١٧٦٣ ولكنها لم تنتشر إلا في القرن التاسع عشر.

ويمكن حصر المجالات الهامة لاستخدام الزيوت البترولية كمبيدات حشرية كالآتي:

١- لتكوين مخاليط رش شتوية أثناء سقوط أوراق الأشجار المتساقطة الأوراق لمكافحة الحشرات القشرية والأكاروس وبيض الحشرات وكذلك بعض اليرقات في طور السكون.

٢- لتكوين مخاليط رش صيفية لمكافحة المن والبق الدقيقي والأكاروس والتربس والحشرات القشرية وفي هذه الحالة يجب أن تكون الزيوت عالية النقاوة نسبيا وخالية من الجزء الغير مشبع لمنع حرق النموات الخضرية والثمرية بعكس الحال بالنسبة للزيوت الشتوية حيث تقل الحاجة إلى هذا الحذر والحيطة.

٣- كمبيد ضد الطفيليات مثل البراغيت - القمل - القراد - الحلم على الحيوانات وذلك باستخدامه رشا أو غمرا:

٤- تستخدم الزيوت المعدنية كذلك كمواد حاملة أو مخففة للمبيدات الحشرية في تجهيز صور استخدامها.

٥- تستخدم كمادة جاذبة للحشرات في الطعوم السامة.

وحتى يمكن تفهم آثار الزيوت المختلفة على الحشرات والنباتات فإن الخواص الآتية للزيوت المعدنية يجب أن تؤخذ في الاعتبار:

١- **درجة التطاير:** فكلما قلت درجة التطاير زادت فاعلية الزيوت المعدنية في قتل الحشرات.

٢- **درجة اللزوجة:** الزيوت المعدنية الأقل لزوجة أكثر أمانا في استخدامها على النموات الخضرية كما أن الزيوت ذات اللزوجة المنخفضة تفضل للاستخدام في المناطق الباردة بعكس الحال في المناطق الحارة.

٣- **درجة النقاوة:** الزيوت العالية النقاوة هي الزيوت الخالية من المركبات الغير مشبعة وتفضل الجزاء الغير مشبعة بعمليات الكبرتة بالمعاملة بحامض الكبريتيك وكلما زادت نسبة المواد الغير مشبعة قلت نقاوة الزيوت المعدنية ولذلك تقاس درجة النقاوة بالنسبة القابلة للكبرتة.

ميكانيكية التأثير السام للزيوت المعدنية:

عندما يرش زيت معدني مثل الكيروسين على حشرات الذباب المنزلي فإن الحشرات تبدي مقاومة ثم تخر صريعة Knockdown مع ظهور الشلل بصورة متدرجة من الأرجل الخلفية إلى الأجزاء الأمامية. ولكن الذبابة تستعيد حيويتها غالبا مع عملية التخدير هذه بعد حوالي ٥-١٥ ساعة بكامل نشاطها

وخصوبتها. ولذلك فإن مظهر التخدير المصاحب لهذه الحالة مرجعه فقط لإسفكسيا الخنق وكذلك لإذابة الزيوت المعدنية للدهون مما يسمح لها بالنفاذية واتلاف الأنسجة العصبية ولو بصورة مؤقتة.

وبنفس الطريقة فإنه إذا رش الكيروسين فوق سطح الماء الراكد المحتوي يرقات البعوض فإن هذه اليرقات تكون أكثر قابلية للتسمم من الحشرات الكاملة وستصاب بالتخدير ثم تسقط للقاع خلال ١٠–٢٠ دقيقة. ويلاحظ أن الزيوت المعدنية التي تحتوي مجاميع أوليفية أو أروماتية تساعد في قتل الحشرة أسرع من الزيوت المعدنية المنقاة.

ويلاحظ أن الزيوت المعدنية الأخف مثل الكيروسين تدخل الثغور التنفسية والقصبات الهوائية بصورة أسرع بكثير من الزيوت المعدنية الثقيلة. وسرعة سريان الزيوت في القصبات الهوائية تتناسب طرديا مع قطرها. ولما كان دخول الزيوت المعدنية يعوقها ضغط الهواء المحبوس في القصبات الهوائية فإنه من المتوقع أن دخول الزيوت المعدنية ستكون سرعته بطيئة وتحتاج لوقت طويل. ولكن من الناحية العملية فقد لوحظ أنه بعد أن يتوقف تقدم حركة الزيوت المعدنية لبعض الوقت نجد فجأة أن الزيت المعدني يتقدم بسرعة كأنما قد تم التخلص تماما من هذا الضغط المقاوم. أو قد يكون التأثيرات الشعيرية بعض الأثر في معاونة الزيت المعدني على الحركة. كما قد يكون لانهيار الجزء الخارجي للقصبات وهو من الظواهر التي تلازم التسمم بالزيوت المعدنية – الأثر في سرعة توجيه الزيوت المعدنية من القصبات إلى الأنسجة الداخلية. ويلاحظ أن

الزيوت الأروماتية ميالة لإحداث هذا التأثير أكثر من الزيوت البترولية الأليفاتية.

وبنفس الطريقة التي تقتل بها الزيوت المعدنية يرقات البعوض فإنها تستخدم في مكافحة عددا آخر من الحشرات والأكاروس.

وتفسير طريقة قتل الزيوت المعدنية المرشوشة فوق سطح الماء يرقات البعوض رغم بساطة مظهرها – لم يستقر الرأي بعد على تحديد ميكانيكيتا، وقد تشعبت العوامل التي تكون مسئولة عن الموت في هذه الحالة كما يلي:

أ- خفض التوتر السطحي للماء مما يجعل اليرقات لا تستطيع أن تبقى في الطبقة تحت السطحية بين سطح الماء المعرض للهواء مما يحرمها من القدرة على التنفس.

ب- طبقة الزيت السطحية فوق الماء تعمل كحاجز يمنع اتصال جهاز اليرقة التنفسي بالهواء مما يؤدي إلى الخنق.

جـ- امتصاص اليرقات لنواتج سامة من الزيوت المعدنية تنقل خلال الماء.

د- قيام الزيت المعدني بسد القصبات الهوائية عن طريق دخول الزيوت إلى السيفون الخاص بالتنفس.

هـ- دخول الزيت إلى القصبات الهوائية مما يترتب عليه التأثير على الأنسجة المجاورة وذلك كأي سم آخر بالملامسة.

وبالإضافة إلى التأثير الإبادي المباشر للزيوت المعدنية فإن لها تأثيرا باقيا لأمد طويل لأنها تترك غشاء من الزيت فوق النموات الخضرية وهذه الطبقة المتخلفة ستعوق استقرار الأفراد التي تهاجم هذه الأجزاء المرشوشة وهذا الأثر الباقي الطويل هو بلا شك ذو أهمية كبيرة في الوقاية من بعض الحشرات القشرية وبعض أنواع الأكاروس.

ومن العوامل المحددة لاستخدام الزيوت البترولية الخوف من تأثيرها الضار بالنموات الخضرية ولذلك يجب تحقيق التوازن بين العوامل التي تحكم فاعلية الزيوت البترولية وبين أثرها الضار ويمكن تحقيق هذا التوازن بتحديد طبيعة الزيت المستخدم ونسبة المشتقات غير المشبعة فيها وكذلك تركيز محلول الرش ومقدار المتخلف منه.

ومعظم الزيوت البترولية تخفف بالماء للرش هي عبارة عن زيوت قابلة للاستحلاب وذلك بإذابة مادة أو مادتين من المواد النشطة سطحيا لتقوم بدور الاستحلاب لمخلوط الزيت مع الماء.

الفصل العاشر

مواد التدخين

Fumigants

مقدمة

المبيد الحشري الذي يقوم بعملة التدخين هو ما يؤثر على الحشرات على الصورة الغازية ويسمى مادة التدخين Fumigant والتي يشترط أن تكون متطايرة بحيث تعطي تركيزا كافيا من المادة الفعالة في الحيز المراد تدخينه ويعبر عن هذا التركيز بالملليجرام لتر من الحيز.

وتعتبر مواد التدخين من المهلكات الحشرية بالملامسة لذا يجب أن يكون تركيز الغاز كافيا في جميع أجزاء الفراغ حتى يصل إلى كل جزء من أجزائه لتصل إلى الحشرات مباشرة. ويتوقف التأثير السام لأي مادة تدخين على تركيزها في الجو وعلى طول مدة تعريض الحشرة لفعلها وحاصل ضرب هذين العاملين يساوي قيمة ثابتة تسمى القيمة التركيزية الزمنية وهي C.T Value.

وعلاوة على قدرة مواد التدخين على قتل الحشرات فإن هناك عوامل يجب توافرها وهي:

(١) ألا تضر بالمنتجات أو الأشياء المصابة بالحشرات أو الأشياء القريبة منها.

(٢) يجب ألا تترك رواسب أو آثار سامة على المواد التي يتم تدخينها كما يجب ألا تترك رائحة غير مقبولة أو طعم غير مرغوب فيه لمواد الغذاء المدخنة.

(٣) يجب أن تكون قدرته على التغلغل عالية حتى تصل بتركيز قاتل للحشرات المراد تدخينها على المواد التي يتم تدخينها.

(٤) يجب أن تكون درجة امتصاصه بواسطة المواد المدخنة قليلة جدا.

(٥) يجب أن يكون ضغط البخارى ملائم أي سرعة تطايره تكون ملائمة وكذلك يجب أن يكون ثابت من الناحية الكيميائية.

أمثلة لمواد التدخين والمدخنات Fumigants :

١- حامض الهيدروسيانيك Hydrocyanic Acid

ويسمى أيضا بسيانيد الهيدروجين، حامض البروسيك

والمادة في حالتها النقية عبارة عن غاز عديم اللون على درجات الحرارة أعلى من ٢٦°م. ويمكن تحضير سيانيد الهيدروجين من عدد من أملاحه بتأثير الحامض عليه حسب المعادلة :-

$$KCN + H_2So_4 \longrightarrow KHSo_4 + HCN$$

ويستعمل الآن ملح الصوديوم على نطاق واسع بدلا من سيانيد البوتاسيوم وذلك لأن نسبة (HCN) في ملح الصوديوم أكبر (٥٣٪). وللحصول على أكبر كمية من سيانيد الهيدروجين يستعمل الخلطة الآتية :-

حامض كبريتيك تجاري	٧٥٠ مل
ماء	١٥٠٠ مل
سيانيد الصوديوم	رطل واحد

وهو من أكثر وأقدم المدخنات استخداما كمبيد حشري وهو قابل للاشتعال وقابل للذوبان في الماء والكحول وهو ينتشر بسرعة ولكنه أخف من الهواء ولذلك يتجه في انتشاره لأعلى والتدخين الفراغي يساعد الغاز خلال المواد المعاملة ويستخدم مضغوطا في اسطوانات أو ممتصا على مواد صلبة حاملة. والغاز شديد السمية للإنسان والحيوان.

إذ أن ج.ق٥٠ للحامض عن طريق الفم = ٤ ملليجرام / كجم من وزن الجسم وتقدر قيمة التأثير السام الحاد للبخار في الحيوانات الراقية ٤٠ جزء في المليون. وتأثيره التوكسيكولوجي المعروف في تثبيط أنزيمات الأكسدة البيولوجية لارتباطه مع أيون الحديد الموجود في مركبات السيتوكروم المسئولة عن نشاط إنزيمات عملية التنفس الحيوي.

٢- مركب 1,3- dichloropropene

ويسمى هذا المركب dichlorproylene

ورمزه **Cl CH_2CH = CH Cl** ويستعمل هذا المركب بالاتحاد مع ثاني كلوريد البروبيلين والمخلوط يعرف تجاريا بأسم مخلوط د.د (D.D mixture) نصفه عبارة عن مركب 1,3- dichloropropene والربع 1,2 dichloropropene والربع الأخير من ثالث كلوريد ورابع كلوريد الكربون والمركب بمفرده أكثر سمية لخنافس الأرز عن ثاني كلوريد البروبيلين وأن مخلوط المادتين أكثر تأثيرا عن أي من المادتين بمفردها.

يستعمل على نطاق واسع كمادة مدخنة للتربة وهو يذوب بقلة في الماء ويستخدم لمكافحة النيماتود والديان السلكية وعديدة الأرجل في التربة. وهو يضر الإنبات بالبذور التي تزرع هلال أسبوعين أو ثلاثة بعد المعاملة والمركب قابل للاشتعال ودرجة اشتعاله منخفضة وهو سام ضد الحيوانات ذوات الدام الحار إذ تقدر قيمة ج ق٥٠ عن طريق الفم ١٤٠ ملليجرام / كجم من وزن الجسم.

٣- بارادیكلوروبنزين Paradichlorobenzene

وهو مركب الـ 1,4 – dichorobenzene ويسمى بارادكس (ويرمز له أحيانا (PDB) وهو عبارة عن مادة صلبة متبلورة عالية التطاير (ضغطه البخاري ١ مم على درجة ٢٥°م) وهي قابل للاشتعال قليلة الذوبان في الماء. وتستعمل كمدخن للتربة ضد يرقات حفارات السوق وكذلك للتدخين ضد الحشرات المنزلية وكمادة طاردة ضد حشرات الملابس والسجاجيد أو هي مادة دافئة وحافظة لنماذج المتاحف .. وتقدر قيمة ج.ق٥٠ عن طريق الفم (٥٠٠ – ٥٠٠٠ ملليجرام / كجم من وزن الجسم).

٤- بروميد الميثيل: Mythyl bromide

ورمزه CH_3Br وهو من أكثر مواد التدخين انتشارا، وهو غاز على درجات الحرارة العادية وهو يغلي عند (-٤,٥°م) وكثافته النوعية ٣,٢٩ عند درجة حرارة الحجرة والغاز قليل الذوبان في الماء (١,٣٤٪) والغاز غير قابل للاشتعال والغاز من أقدر الغازات المستخدمة على التغلغل ويناسب التدخين على درجات الحرارة المنخفضة لانخفاض درجة غليانه والغاز لا يؤثر على حيوية

البذور المدخنة ولذلك يستخدم لتدخين نباتات الصوب الزجاجية. كما يستخدم بنجاح كمادة مدخنة للتربة لمكافحة الحشرات والنيماتود والفطريات والحشائش وستعمل المحلول المائي لبروميد الميثيل بتركيز ٠,٣٪ بالحجم لعلاج النباتات الموجودة في المشاتل.

والغاز له تأثير سام للثدييات خاصة وإنه يتراكم في أنسجة الحيوانات مما يؤثر على الجهاز العصبي المركزي ويحدث اضطرابات في قوة الأبصار ويقدر التأثير السام الحاد لبخار بروميد الميثيل للحيوانات الراقية بمقدار ٢٠٠ جزء في المليون.

٥- أكسيد الاثيلين:

واسمه **1.2-expoxyethane** والمركب غاز على درجة حرارة الغرفة وهو غاز عديم اللون ويترك طعما حلوا. والغاز قابل للاشتعال وسمية المركب متوسطة والتركيز في الحيز المغلق حوالي ٣ رطل لكل ١٠٠٠ قدم مكعب ولما كانت درجة غليانه منخفضة فإنه يصلح للتدخين على درجات الحرارة المنخفضة والغاز لا يترك أثر سام أو طعم غير مرغوب فيه في المواد الحساسة للروائح مثل الدخان واللبن واللحوم. كما أنه لا يؤثر على خواص الدقيق لاستعماله في صناعة الخبز ويقدر التأثير السام الحاد للبخار في الحيوانات الراقية بمقدار ٥٠٠ جزء في المليون.

الباب الرابع

المبيدات الفطرية

الباب الرابع

المبيدات الفطرية (Fungicides)

مقدمة

تشتمل طرق مكافحة الآفات الفطرية على وسائل وقائية مثل أنتخاب الأصناف المنيعة أو المكافحة للأصابة وكذلك التحكم عن طريق الدورة والعمليات الزراعية للحد من درجة الأصابة أو منع التلوث ثم أخيراً طرق علاجية مثل استخدام الحرارة أو الأشعة فوق البنفسجية أو خفض نسب الرطوبة ثم ياتى دور المكافحة الكيماوية أخيراً كقسم فى برنامج مكافحة الآفات الفطرية سواء عن طريق المعاملة المباشرة أو المعاملة لوقائية بالكيماويات وتتشابه الآفات الفطرية مع الآفات الحيوانية مثل الحشرات والاكاروس فى أن جدار الجسم الخارجى فى كل هذه الحالات أو الكيوتيكل يتكون أساسا من الكيتين chitin وهو مادة عديدة السكر تحتوى الوحدات الآتية:

ومن الابحاث الحديثة التى نشرت عام ١٩٦٠ أنه أمكن عزل إنزيم Chitinase وهو يحلل جدر الخلايا الفطرية ويقتل البروتوبلازم وقد وجد أن محلول تركيزه ٠,١ جزء فى المليون من الإنزيم يثبط تماما أنبات جراثيم فطر

Aspergillus Niger. وهذا الإنـزيم موجـود فـى مصـادر طبيعيـة فـى بعـض القواقع وبعض البكتريا وفى ثمار اللوز.

وتجرى حاليـاً مزيـد مـن الأبحـاث للتعـرف علـى التركيـب الكيمـاوى للإنزيم تمهيداً لتحضيره صـناعياً كمبيـد فطـرى مثـالى لأنـه سيصـبح غـير سـام بالنسبة للأنسان أو الحيوان ولا يترك أثراً ساما للنباتات أيضـاً. كمـا أنـه عـال الفعالية النسبية.

ولمـا كانـت الحشـرات تختلـف عـن الأكـاروس (بالإضـافة إلى الفـروق المورفولوجية) اختلافاً واضحاً فى الصفات الفسـيولوجية فأننـا نجـد منطقيـاً أن المبيدات الحشرية ليست بالضرورة مبيدات أكاروسية ناجحـة كمـا أن المبيـدات الأكاروسية المتخصصة ليست فعالة ضد الحشرات. ولكن من الظـواهر المهمـة أن عدداً كبيراً من المبيدات الفطرية الناجحة تعمل أيضاً كمبيدات أكاروسـية فعالـة وأهم مثالين لذلك الكبريـت مـن المركبـات غـير العضـوية والمركـب zineb مـن المركبات العضوية كما ستوضح فى الأجزاء القادمة. ولعل ذلك يفيد فى إستجلاء الكثير من الحقائق الخفية فى فهم فسيولوجيا الأكاروس وهو مجال بكر البحـث مازال مليئا بالأستفسارات.

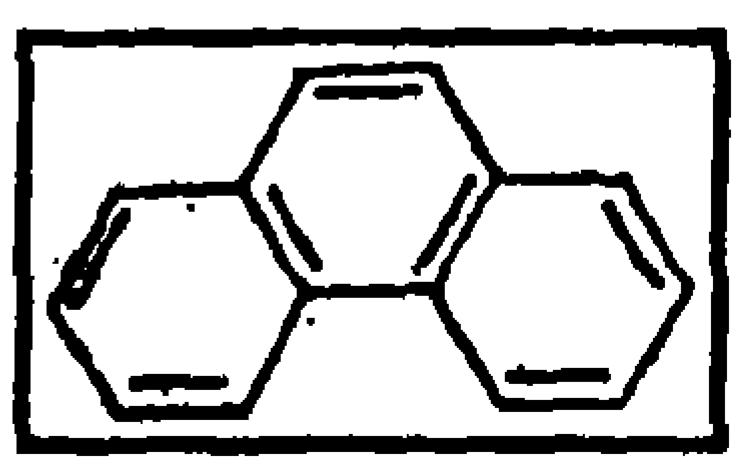
طرق قياس التاثير السام للفطريات

وهناك نوعين من التأثير السام للمبيدات الفطرية على الفطريات:

أ- إيقاف نشاط الفطر Fungistatic toxicity:

فقد وجد أن هناك بعض المركبات الكيماوية تحدث تـاثيراً سـاماً مؤقتـاً مرتبطاً بمدى استمرار ملائمة المركب للفطر أو جراثيمة بحيث لـو أزيـل المركـب

بغسيلة بالماء ينتهى التاثير السام ويستعبد الفطر نشاطه وذلك مثل تأثير مشتقات الفينانثرثين التى تسمح بنمو الفطر ولكن لاتسمح له بأنتاج الجراثيم كان كما فى حالة تاثيرها على فطر *Aspergillus niger*.



Phenanthracene

ولذلك تسمى هذه المركبات المواد الموقفة لنشـاط الفطـر Fungistatic. ولها مثيلاتها بالنسبة للبكتريا Bacteriostatic.

ب- التاثير الإبادى Fungicidal toxicity

حيث يكون التاثير قاتلا مستمرا لا يزول حتى بزوال المادة الفعالة مثـل كل المبيدات الفطرية المعروفة.

وفى هذه الحالة يقاس التأثير الأبادى عن طريق التأثير بالموت المتسبب عن إيقاف نمو الفطر أو منع تكـاثره أو منـع إنبـات جراثيمـة ، أو التـأثير علـى سرعة تنفسه أو نشاطه الإنزيمى ولـذلك يقـاس التـأثير الأبـادى الفطـرى برصـد العلاقة بين مقدار التأثير على أحد هذه الظـواهر مـع التركيـز وتقـارن المركبـات المختلفة باستخدام كائن اختبار مربى تربية قياسـية وعلـى أسـاس قـيم ED_{50}. (effective median dose). التركيز الوسيط للفعالية تحدد الكفـاءة النسـبية لمجموعة من المشتقات تحت الظروف القياسية الثابتة. والخطوط المستقيمة التى تمثل السمية نحصل عليها مـن اسـتخدام القـيم الاحتماليـة التـأثير المقـاس مـع

لوغاريتم التركيز تماماً كما سيذكر تفصيلاً فى الدراسة المقارنة للتأثير الأبادى للحشرات.

والخطوط المستقيمة للسمية المختلفة إذا كانت متوازية أى أن ميلها واحد دل ذلك على توقع تشابه طريقة أحداث التأثير السام والعكس صحيح.

تقسيم المبيدات الفطرية

مبيدات فطرية غير عضوية: وتشمل الأقسام الآتية:

أولاً: الكبريت وصوره المختلفة

ثانياً: مركبات النحاس ومخاليطها

ثالثاً: مركبات الزئبق غير العضوية

مبيدات فطرية عضوية: وتشمل الأقسام الآتية:

أولاً: المركبات المعدنية العضوية وأهمها مركبات الزئبق العضوية.

ثانياً: مركبات الكبريت العضوية.

١- مشتقات ثانى ثيوكاربامات الكاربامات والثيرام.

٢- مشتقات الإيثيلين لثنائى ثانى ثيو الكاربامات.

٣- مركب الكابتان ومجموعته.

٤- مركبات الكبريت ثنائية الفينيل.

٥- مركبات الثيوسيانات العضوية.

٦- مركبات السلفون إيميد.

ثالثاً: مجموعة الألدهيدات والكيتونات.

رابعاً: المركبات الحلقية الغير متجانسة Heterocyclic compounds.

خامساً: المضادات الحيوية Antibiotics.

سادسا: مدخنات التربة لمكافحة فطريات التربة.

سابعاً: المبيدات الفطرية الجهازية Systemic fungicides.

المبيدات الفطرية غير العضوية

أولاً: مجموعة الكبريت

هو أقدم مبيد فطرى معروف أستخدم قديماً ومازال يستخدم حتى الآن بنجاح لمكافحة أمراض البياض الدقيقى.

ويستخدم الكبريت على أحد الصور الآتية:

أ- مسحوق تعفير مثل أنواع الكبريت الميكرونى.

ب- مسحوق قابل للبلل للرش ويحتوى مسحوق كبريت مع مادة مبللة.

ج- الكبريت المتطاير وذلك بطلاء أنابيب التسخين داخل الصوب الزجاجية بالكبريت وقد ثبتت فائدته العملية لبعض الأغراض إذ أن الكبريت يتطاير بالتسامى تحت تأثير الحرارة ويستخدم الكبريت أحياناً مع الجير كمخلوط الجير والكبريت أو الكبريتيدات العديدة مثل كبريتيد الكالسيوم العديد الكبريت (Ca S.Sx) أو الثيوكبريتات $Na_2S_2O_3$.

ومن عيوب مخلوط الجير والكبريت عدم قابليته للأمتزاج بمعظم المبيدات المعروفة بأنها غير ثابتة فى الوسط القلوى.

ومساحيق الكبريت فعالة ضد الحشرات مثل المن والأكاروس كما أنها فى نفس الوقت فعالة كمبيدات فطرية.

وقد ثبت أن فعالية الكبريت تزداد بزيادة طحن الكبريت إلى حبيبات أدق. كما ثبت أن ألتصاق حبيبات الكبريت بأوراق النباتات تزداد بأزدياد تفتيت حبيبات الكبريت.

طريقة إحداث الأثر السام على الفطر:

لقد وضعت نظريات كثيرة لمحاولة تفسير طريقة أحداث الكبريت للأثر الأبادى للفطريات منها ما كان يعتبر السمية راجعة لتكوين كبريتيد الأيدروجين ثم بعضها الآخر أعتقد أنها راجعة لتكوين ثانى أكسيد الكبريت وحامض الكبريتوز الناتج منه مع الماء.

إلا أن أحدث النتائج للعالم Horsfall جعلته يعتقد أن عنصر الكبريت نفسه عن طريق ضغطه البخارى يمكن أن يخترق خلايا الفطر بنفس السهولة التى يتم بها دخول الأكسجين. وقد أستشهد لتأبيد ذلك بالتشابه الإليكترونى لكلاً العنصرين: الأكسجين والكبريت. وتكفى هنا الأشارة إلى توزيع الإلكترونى فى المدارات الخارجية كالآتى:

٢ : ٦ فى حالة الأكسجين لأن عدده الذرى ٨

٢ : ٨ : ٦ فى حالة الكبريت لأن عدده الذرى ١٦

وتقارب حجم الذرتين وتساوى الإليكترونات فى المدارين الخارجية يؤيد نظرية Horsfall والتى ترتب على ذلك أن الكبريت بعد وصوله لخلية الفطر ينافس الأكسجين فى مواضع استقباله الإنزيمية فى كل تفاعلات الأكسدة الحيوية التى تجرى داخل الخلية.

ومن الحقائق الملفتة للنظر والتى ليس لها تفسير واضح بعد هى التوعية الواضحة فى تاثير الكبريت كمبيد فطرى ناجح وكمركب ذو نشاط سام أختيارى ضد الحشرات والأكاروس وبعض النباتات دون أحداث تأثير سام يخشى منه على الحيوانات أو الإنسان.

ومن عيوب الكبريت أنه يحدث آثار حرق للنباتات فى المناطق الحارة وكذلك يؤدى لإسقاط البراعم الزهرية إذا استخدم فى موسم التزهير كما يؤدى إلى تساقط الثمار.

ثانياً: مجموعة مركبات النحاس

كانت كبريتات النحاس أول مبيد فطرى ناجح فى هذه المجموعة. وأهم صور استخدمها كانت كما يلى:

أ- مخلوط بوردو

اكتشف استخدامه لأول مرة فى فرنسا لمكافحة البياض الزغبى فى العنب عام ١٨٨٢. ومن النسب المستخدمة لتحضير مخلوط بوردة٤ : ٤ : ٥٠ أربعة

أرطال من كبريتات النحاس ومثلها من أيدروكسيد الكالسيوم تكمل بالماء حجم ٥٠ جالون من محلول الرش.

وقد كان فشل عنصر الكبريت وصور استخدامه في مكافحة البياض الزغبي هو الذي وجه النظر إلى التفكير في استخدام مركبات النحاس الفعالة ضد البياض الزغبي الذي يعيش داخل أنسجة النباتات ويحتاج إلى مركبات لها قدرة على النفاذية وأحداث التاثير السام.

ويتميز مخلوط بوردو بثبات مخلفاته فوق سطح الأوراق المرشوشة مما يجعلة فعالا لمدة طويلة. وقد ثبت أنه يحدث تغيراً مستمراً في تركيب مخلفات الرش بتأثير المطر والندى والزيادة من الجير الأيدراتي في المخلوط يتحول إلى كربونات بسرعة(يتم تحويله إلى كربونات تحويلاً في ساعتين) ويترتب على ذلك زوال الجير والكبريتات بواسطة الندى والامطار بسرعة أكبر منها في حالة النحاس تاركة بعد ذلك راسبا غنيا في النحاس كلما تقدم تأثير العوامل الجوية.وهذا التغيير في التركيز يكون مصحوباً بظهور كميات زائدة من النحاس القابل للذوبان وهذه ظاهرة مهمة لأنه قد ثبت أن التأثيرالضار بالنباتات لا يتم إلا إذا كان على الحالة الذائبة.

ولما كانت هناك دائماً نسباً زائدة من أيدروكسيد الكالسيوم في مخلوط بوردو لذلك يجب عدم خلطه بالهليون ولا بالمبيدات الحشرية العضوية لأن معظمها يتحلل في البيئة القلوية. ومخلوط بوردو يعتبر من المواد المستحلبة الفعالة ولذلك تستعمل أحياناً على صورة مستحليات مع عدد من الزيوت.

ب- مخلوط برجاندى:

نتيجة للصعوبة فى توفير الجير المطفأ - أتجه النظر عام ١٨٨٧ إلى إحلال كربونات الصوديم أو صوداً الغسيل محل أيدروكسيد الكالسيوم مخلوطة مع كبريتات النحاس مكونة مخلوط برجاندى. وبذلك تتفاعل كربونات الصوديوم مع الحامض الذى ينفرد والمتكون من التحلل المائى لكبريتات النحاس وبذلك يتصاعد CO_2. ويمكن تمثيلة بالمعادلة الآتية:

ويكون استخدام مخلوط برجاندى قاصراً على النباتات التى تتحمله مثل نباتات البطاطس، وميزة مخلوط برجاندى أنه أفضل من مخلوط بوردو لخلوه من الحصى أو حبيبات الجير الكبيرة وكذلك الرواسب عديمة الذوبان وهذه يمكن التغلب عليها باستعمال جيراً يدراتى ذو خواص أفضل فى تكوين مزيج بوردو.

$$5\ CUSO_4 - 5H_2O + 8\ Na_2CO_3 + 100\ H_2O \rightarrow [CU(OH)_2]_3.(CUCO_3)_2 + 6\ NaHCO_3 + 5\ Na_2SO_4 + 99\ H_2O$$

جـ- أملاح النحاس والأمونيوم: Cuprammonium group

عندما يضاف أيدروكسيد الأمونيوم إلى محلول كبريتات النحاس فإن راسباً من أيدروكسيد النحاس يتكون ولكنه يذوب فى الزيادة من الأمونيا ليكون محلول أزرق غامق من كبريتات النحاس والأمونيوم $CU(NH_4)_2.\ SO_4$.

وميزة هذا التحضير أنه لا يقبل التحلل مائيا فلا ينفرد منه حامض كبريتيك والمركب يتحلل بعد رشه إلى مركبات نحاس قاعدية لها خواص أبادية للفطريات ويسمى هذا المحلول (Azurin).

ومن عيوب هذا المركب أحداث ضرر بالنمو الخضرى وأهمها تبقع الأوراق. وعلى أساس نفس الطريقة أصبح يستخدم الآن بنجاح محاليل قاعدية من كربونات النحاس والأمونيا تحت الأسم التجارى (Cupram). وكذلك استخدمت مخاليط من كبريات النحاس مع كربونات النحاس وهى تشبه مخاليط بوردو وبرجاندى.

د- أكسيد النحاسيك: (CUO)

وقد أقترح أنه هو المادة الفعالة فى مخلوط بوردو. ولو أن ذلك الأقتراح لم يتأكد بعد. إلا أن المركب قد ثبت نجاحه كمبيد فطرى ضد مرض اللفحة فى البطاطس ولو أن درجة ثباته tenacity فى الالتصاق بالسطح المعامل كانت أقل من مخلوط بوردو مما أدى إلى الحد من انتشار استخدام المركب.

هـ- اكسيد النحاسوز: (CU_2O)

وقد استعمل كمسحوق يخلط مع البذور ضد مرض الخناق (Damping off). والمتسبب عن الفطر Pythium altimun وقد ثبت أن له قدرة التصاق عالية فوق سطوح البذور الملساء ويزداد التأثير الفعال كلما صغرت الحبيبات فى المسحوق. كما أمكن استخدامه بنجاح كمعلق فى الماء.

و- كبريتات النحاس: ($CUSO_4$)

تباع منها تحضيرات حديثة تنخفض فيها جزيئات ماء التبلور من خمسة إلى واحد. $CUSO_4.H_2O$ وهو أكثر ملائمة إقتصادياً ويستعمل بنجاح

كمسحوق لمعاملة البذور خاصة للقمح ضد التفحم المغطى والتفحم النتن (bunt). ولهذا الغرض استعملت كمحاليل لغمر البذرة وقد وجد أن استعمال الجير مع كبريتات النحاس أو عقب استعمال المركب لمنع الأضرار التي تصيب البذور. ثم وجد أن استخدامها كمسحوق يعتبر أكثر فائدة وأقل ضرراً.

التأثير السام لمركبات النحاس: ضد الفطر أو النموات الخضرية مرتبط بنسبة طردية مع كمية النحاس القابلة للذوبان في الماء كما ثبت أن استخدا النحاس في مشتقات عضوية يزيد تأثيره السام مما قد يؤدى لزيادة قابلية الذوبان في الدهون وأيونات النحاس تتدخل مع الأنظمة الحيوية لكن ميكانيكية التأثير السام لم يتم تحديدها بعد.

ثالثاً: مركبات الزئبق الغير عضوية:

١- كلوريد الزئبقيات: (HgCl)

وقد استخدم لأول مرة كمبيد فطرى عام ١٨١٠ لمعاملة بذور القمح وكذلك استخدام في التربة لمكافحة مرض الذبول. وقد استعمل المركب إما على صورة جافة أو محلول. فقد استخدم على نطاق واسع في معاملة تقاوى البطاطس ضد مرض الجرب (Scab). بتركيز ١ : ٥٠٠ في محلول مائى في وجود ١٪ حامض إيدروكلوريك أحياناً يخلط منه كلوريد زئبقوز لأبادة الفطريات الأرضية.

كما أستخدم المركب كمبيد حشرى لمكافحة ديدان الجذور وحشرات أخرى ولكن حل محله كلوريد الزئبقوز لأنه أقل سمية للحيوان والإنسان.

٢- كلوريد الزئبقوز:(HgCl)

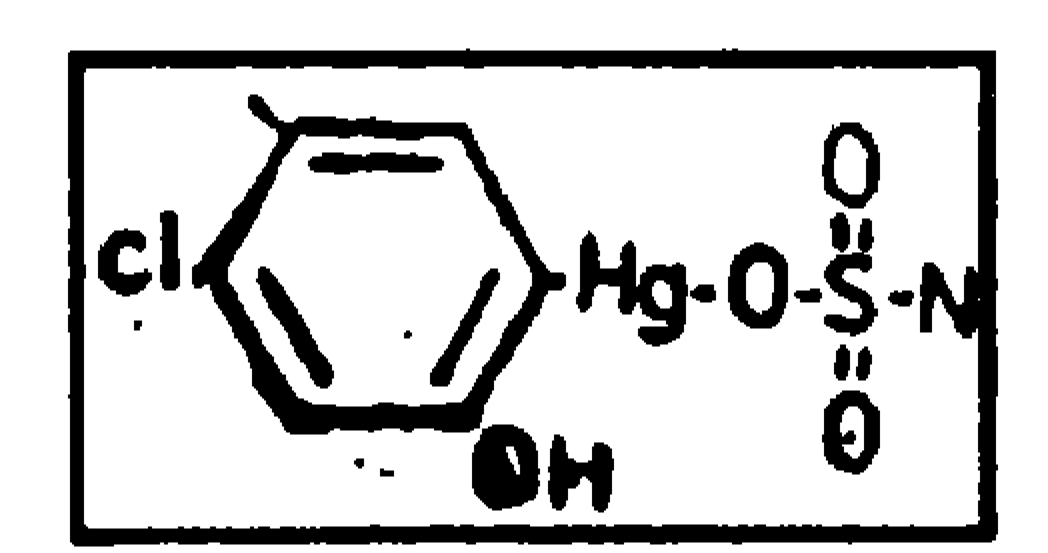
ويسمى الكالومل Calomel وهو عديم الذوبان فى الماء تقريباً. والمركب يمتاز بأنه ليس ساماً للحيوانات. ويستعمل كمبيد فطرى للمساحات الخضراء. وكذلك يستخدم كمبيد حشرى ليرقة ذبابة جذور نباتات الكرنب. ويستعمل المركب إما مسحوقاً أو على صورة معلق فى الماء.

المبيدات الفطرية العضوية

أولاً: مركبات الزئبق العضوية:

لما كانت أملاح الزئبق قد أثبتت فعالية كمبيدات ومطهرات فطرية كما سبق أن ذكرنا ولما كانت هذه الأملاح شديدة السمية للإنسان والحيوان — فقد إتجه البحث نحو إيجاد مشتقات عضوية للزئبقيك يكون تاثيرها السام أكثر تخصصاً ضد الفطريات.

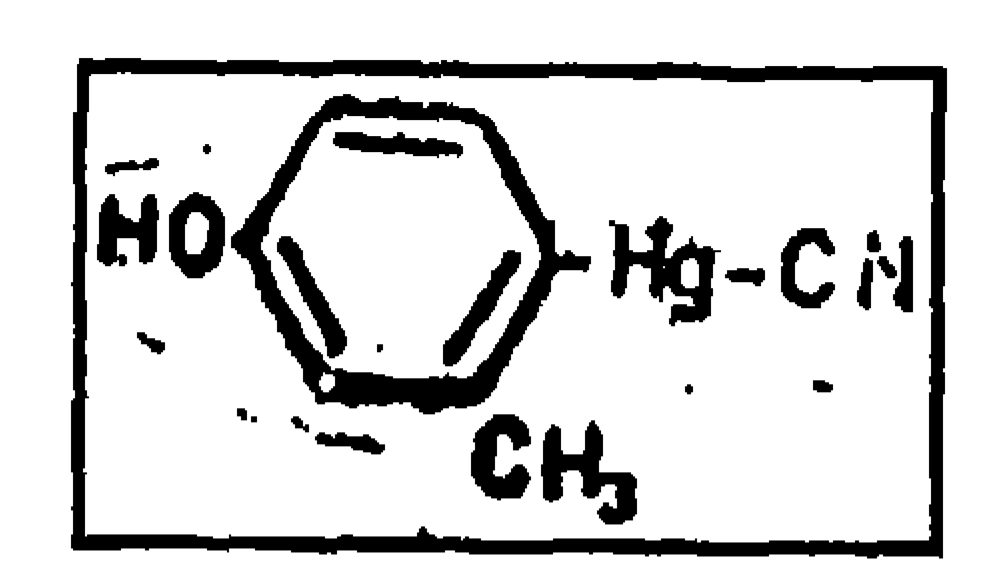
١- كبريتات الزئبقيك أو الكلوروفينول: ورمزه كما يلى:



واسمه التجارى **Uspulum** وظهر فى الأسواق التجارية عام ١٩١٥ فى المانيا ولعله أول هذه المشتقات التى إستخدمت عملياً. ونسبة الزئبق فيه ١٨,٨٪ وقد

ظهرت صور تجارية مماثلة له فى أمريكاعام ١٩٢٤من انتاج شركة Du Pont باسم Semosan.

٢- مركب **Germisan** وتركيبه Gresylmecuric Cyanida ورمزه



وقد بدأ استخدامه عام ١٩٢٠

٣- مركب **Agrosan.G**: وقد قدمته شركة I.C.I والمادة الفعالة فيه ToIymercuric acetate.

$$CH_2–C_6H_4–Hg–O–CO–CH_3$$

٤- مجموعة مركبات باسم **Ceresan**

أولها كان فى الأسواق الأروبية. كانت المادة الفعالة:

Phenylmercuric acetate $C_6H_5Hg.OCO.CH_3$

ثم بنفس الاسم فى الأسواق الأمريكية بواسطة شركة Bayer بنسبة ٢٪ من المادة الفعالة وهى:

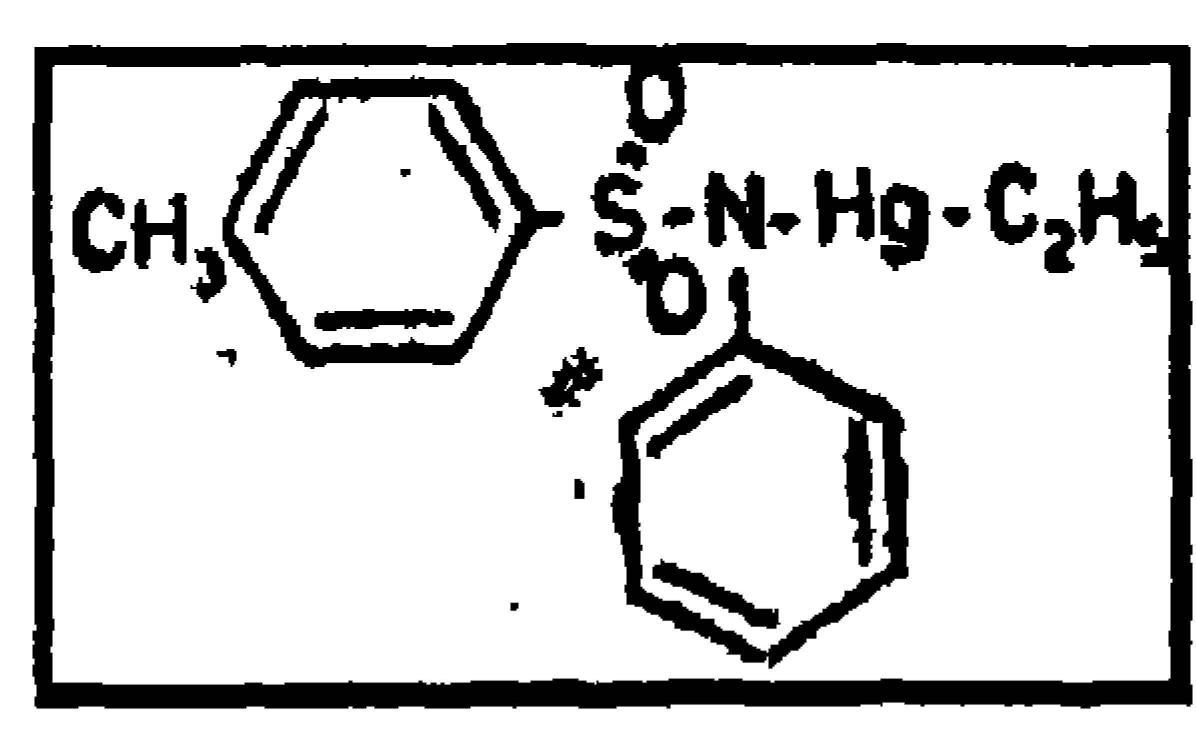
Ethylmercuric chloride $C_3H_5–Hg–Cl$

ثم حل المركب الأخير صورة أخرى باسم **New Improved Ceresen** ويحتوى ١,٣٪ من معدن الزئبق على صور ethylmercuric phosphate ثم بعد ذلك تغير تركيب المادة الفعالة للسريان فى السوق الأوربى عام ١٩٣٠ لتصبح **Methoxyethyl mercuric silicate**.

ولعل مما يعقد الموقف بالنسبة لدلالة الأسم سريسان أن شركة du pont الأمريكية تنتج تحت الاسم (Ceresan M) مركب يحتوى ٣,٢٪ من الزئبق على صورة.

N–(ethylmercuric)–toluene benzene sulphonamide

ورمزه



وهى تستخدم لمعاملة البذور إما كمسحوق أو عجينة سائلة Slurry.

٥- **Panogen** وهو مركب بدأ فى السويد لاستخدامه فى معاملة التقاوى كعجينة سائلة والمادة الفعالة هى: methylmercuric dicyandiamide

$$CH_3 - Hg - NH . C - \underset{\underset{HN}{||}}{NH} . C = H$$

Letosan-1: وهو مركب مشابه فى فعاليته وطريقة استخدامه المادة السابقة والمادة الفعالة فيه **Phenylmercury urea**.

$$C_6H_5 - Hg - NH - \underset{\underset{O}{||}}{C} - NH_2$$

ثانياً: مشتقات الكبريت العضوية:

١- مشتقات ثانى ثيو الكاربامات والثيرام: Dithiocarbamates and thiram

هـذه المركبـات تعتـبر مشـتقات مـن حـامض الكاربانيـك حيـث تحـل مجموعة أمين محـل مجموعـة أيدروكسـيل فـى حـامض الكربونيـك. ومـن هـذه الناحية فهى تشبه المبيدات الحشرية من مجموعـة الكارباما‌ت Carbamates ولكنها هنا تتميز بأن ذرتى كبريت قد حلتا محل ذرتى الأكسجين كالآتى:

$$\begin{matrix} HO \\ H_2N \end{matrix} > C{=}O \qquad\qquad \begin{matrix} HS \\ H_2N \end{matrix} > C{=}S$$

حامض الكاربانيك   حامض ثانى ثيوالكادباميك

وهذا الحامض غير معروف على حالته المنفردة والمشـتقات الاسـتبدالية حامض ثانى ثيـو الكارباميـك تحضـر بتفاعـل الأمـين المقابـل مـع جـزئ ثـانى كبريتيد الكربون كما يلى:

$$HNR_2 + CS_2 \rightarrow R_2N{-}\overset{\overset{\displaystyle S}{\|}}{C}{-}SH$$

ويتأكسد الناتج ببطئ إلى مشتق ثنائى كبريتيد الثيرام

$$\left[RN{-}\overset{\overset{\displaystyle S}{\|}}{C}{-}SH\right]_2 \xleftrightarrow{\text{أكسدة}} R_2N{-}\overset{\overset{\displaystyle S}{\|}}{C}{-}S{-}S{-}\overset{\overset{\displaystyle S}{\|}}{C}{-}NR_2$$

وقد ظهرت فكرة استخدام هـذه المجموعـة كمبيـدات فطريـة كنتيجـة لنجاح الكبريت نفسه كمبيد فطرى مما لفت الأنظار إلى دراسة مشتقاته العضوية وكان أول أفراد هذه المجموعة نواتج عملية معاملة المطاط بالكبريت فى الصناعة لزيادة قوته ومطاطيته وتسمى العملية (Vulcanization). وكـان مركـب ثـانى كبريتيد رابع ميثيل الثيرام هو أول مركب أختبر لهذا الغرض.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!> N - \overset{\overset{\displaystyle S}{\|}}{C} - S - S - \overset{\overset{\displaystyle S}{\|}}{C} - N <\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$$

ويبـاع تجاريـاً كمسـحوق قابـل للبـل بتركيـزه ٧٥٪. وتركيـب الـثيرام يستخدم لمعاملة البذور وللرش على النموات الخضرية ويسـتخدم كمبيـد حشـرى أيضاً. وأسمه التجارى أرازان.

وذرة الأيـدروجين فـى مجموعـة الثيـول (SH)لهـا خصـائص حامضـية فيمكن أن يحل محلها كاتيون معدنى مكوناً ثنائى الثيوكاربامـات والـذى يمكـن تمثيله بالمعادلات الآتية:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!> NH + \overset{\overset{\displaystyle S}{\|}}{C} = S + NaOH \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!> N - \overset{\overset{\displaystyle S}{\|}}{C} - SNa + H_2O$$

ثانى ميثيل أمين — ملح الصوديوم (قابام)

وبالمثل أمكن تحضير المشتقات المعدنية للحديـديك والخارصـين وغيرهـا وباختيار خواص هذه الأملاح المعدنية وجد ما يأتى:

أ- ذوبان هذه المشتقات في الماء قليل جدا فيما عدا مشتق الصوديم (فابام) والذى يذوب بنسبة كبيرة نسبياً.

ب- رقم الـpH للمحاليل المائية لهذه المركبات تتراوح بين التعادل أو الحموضة الخفيفة (٤) فيما عدا ملح الصوديوم الشديد القلوية والذى يصل رقم pH لمحلوله المائي (٩,٥- ١٠,٥) وأهم المركبات التجارية كمبيدات فطرية من هذه الأملاح: **Ferbam** الغير سام: ملح كاتيون الحديديك

ورمزه

$$\left[\left(\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > N - \overset{\overset{S}{\|}}{C} - S \right)_3 Fe \right]$$

وهو من أول المركبات التى ظهرت فى السوق ولونه أسود ودرجة انصهاره ١٨٠°م مع التحلل ويستخدم كمعلق أو مسحوق قابل للبلل فى الماء بتركيز ٧٦٪. ويمتاز بثباته وكذلك بقابليته للأمتزاج بالكثير من مبيدات الآفات الآخرى ماعدا المركبات شديدة القلوية. ويستعمل هذا المركب رشا على الفاكهة والزينة.

ملح الزنك **Ziram** ورمزه:

$$\left[\left(\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > N - \overset{\overset{S}{\|}}{C} - S \right)_2 Zn \right]$$

ويعتبر المركب مأموناً نسبياً للرش على النباتات وهو يفيد فى مكافحة الأمراض التى تصيب الخضروات والمحاصيل المختلفة كمرض التبقع فى الطماطم ومرض اللفحة المبكرة فى البطاطس والمركب ليس شديد الخطر على الإنسان والحيوان ولكنه قد يسبب التهابا فى الأغشية المخاطية للحيوان إذا استعمل فى صورة مسحوق ويجب تجنب وجود آثار باقية منه على ما يؤكل من الخضر والفاكهة.

٢- مشتقات الايثيلين لثنائى ثانى ثيو الكاربامات:

ملح الصوديوم Nabam [disodium ethylene bis-dihiocarbamate]

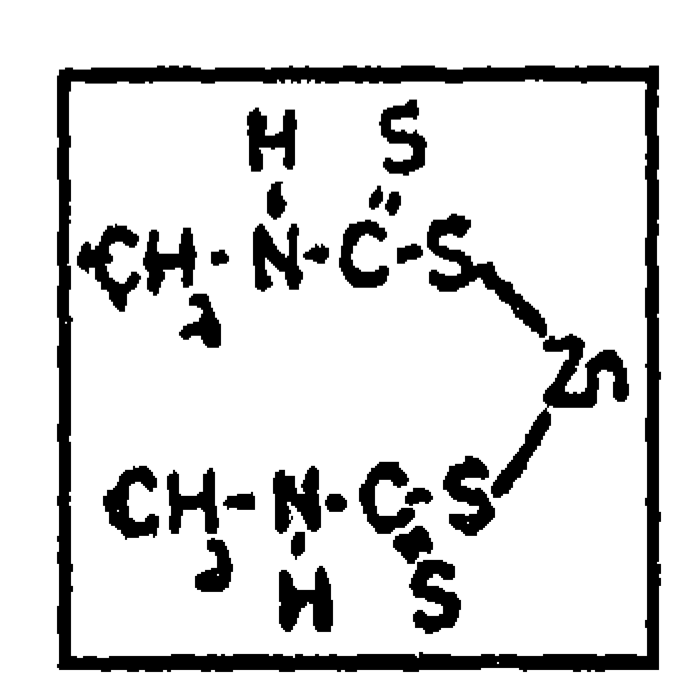
يحضر بتفاعل ثنائى الأمين مع ثانى كبريتيد الكربون فى وجود ايدروكسيد الصوديوم.

$$\begin{array}{l} CH_2-NH_2 \\ | \\ CH_2-NH_2 \end{array} + 2CS_2 + 2NaOH \rightarrow \begin{array}{l} CH_2-NH-C(=S)-S-Na \\ | \\ CH_2-NH-C(=S)-S-Na \end{array} + 2H_2O$$

وكان أول استخدام النابام كمبيد فطرى عام ١٩٤٣. وهو يذوب بسهولة فى الماء وهو مادة صلبة غير ثابتة. كما أن شدة قابلية للذوبان فى الماء تحد من قيمته كمبيد فطرى لأنها تساعد على غسيلة بسهولة من فوق سطح الأوراق المعاملة كما أن قابليته للذوبان فى الماء تجعلة قابل للأمتصاص خلال كيوتيكل النبات مما يساعد على سرعة التأثيرات الضارة بالنموات الخضرية.

ولذلك حل ملح الزنك محله كمبيد فطرى ناجح.

ملح الزنك **Zineb** ورمزه:



وأسمه التجارى (دياثين) ويوجد على صورة مسحوق قابل المبلل ترز ٪٦٥ من المادة الفعالة وهو قليل الذوبان جدا فى الماء. ويحضر بتفاعل ملح الصوديوم نابام مع كبريتات الزنك.

والمركب ثابت نسبياً إذا وجد فى بيئة قلوية أو فى وجود أملاح النحاس فإنه يتحلل. وقد استعمل المركب بنجاح على البطاطس والطماطم لمكافحة مرض اللفحة المتأخرة المسببة عن الفطر Phytophthora infestans كما يستعمل على محاصيل خضر أخرى.

والمركب سام للإنسان والحيوان لذلك يجب مرور وقت كافى قبل استخدام المحاصيل فى الغذاء. وفيما يلى الأسماء التجارية ومحتوياتها:

Diathane Z 78 – Zineb

Diathane D – 14 – Nabam

Diathane M– 22

Diathane S – 31 – Maneb

Diathane M – 42

ملح المنجنيز: **Maneb**

وهو يشبه ملح الزنك Zineb فى معظم خواصه الطبيعية والكيماوية.

٣- مركب الكابتان ومجموعته:

هو الاسم الشائع للمركب الذى رمزه كما يلى:

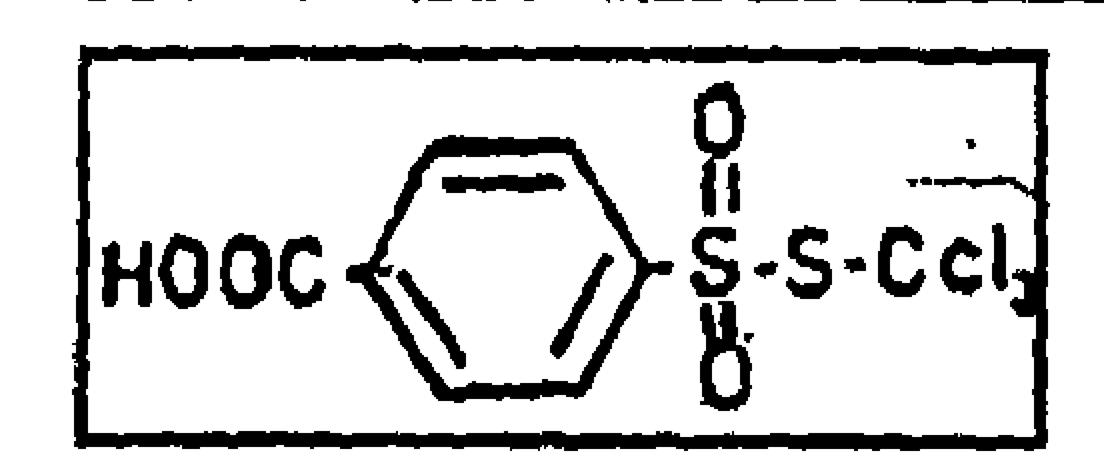
والمركب واحد من المركبات الناتجة عن تكاثف مركب:

$$Cl-C(Cl)_2-S-Cl$$

Perchloromethylmercaptan

مع المركبات التى تحتوى مجموعة Imide لها درجة كافية من الحموضة تكفى لتكون ملح صوديوم ثابت. ولقد برهن المركب كغيره من الستة عشر مشتق التى حضرها العالم Kittleson على أنه شديد الفعالية كمبيد فطرى وقد أدى ذلك إلى الأعتقاد بأن السمية راجعة للتركيب المشترك ($N-S-C-Cl_2$).

وقد أدى ذلك إلى مزيد من تحضير مركبات أخرى تحتوى هذا التركيب وأثبت فعاليتها أيضاً ومن هذه المركبات التى لاقت نجاحاً فى الأختبارات الحلقية المركب الآتى:

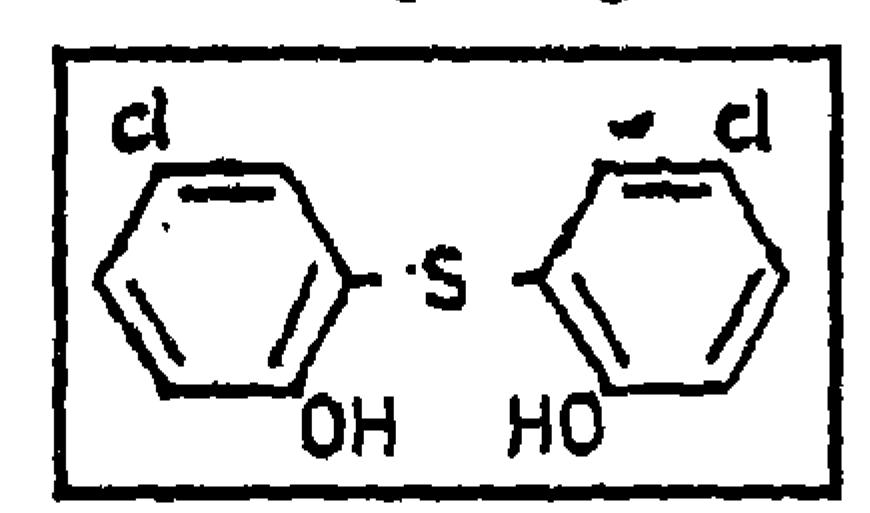


وكذلك ضد المركبات التى تحتوى المجموعة –O–S–C–Cl2 أظهرت فاعلية واضحة ضد الفطريات.

وبالرغم من النجاح الواضح للكابتان كمبيد فطرى فإن المعلومات المعروفة محدودة عن تأثيراته البيوكيميائية وإن كان قد ثبت أنه يؤثر على إنزيمات cocardoxylases وقد يكون ذلك بمنافسته للأحماض الأمينية التى تحتوى على مجموعة كبريتيد أيدروجين (–SH) مثل Glutathione, Cysteine

٤- مركبات الكبريت ثنائية الفينيل:

لقد ظهرت من هذه المجموعة المركب التالى عام ١٩٥٠ :



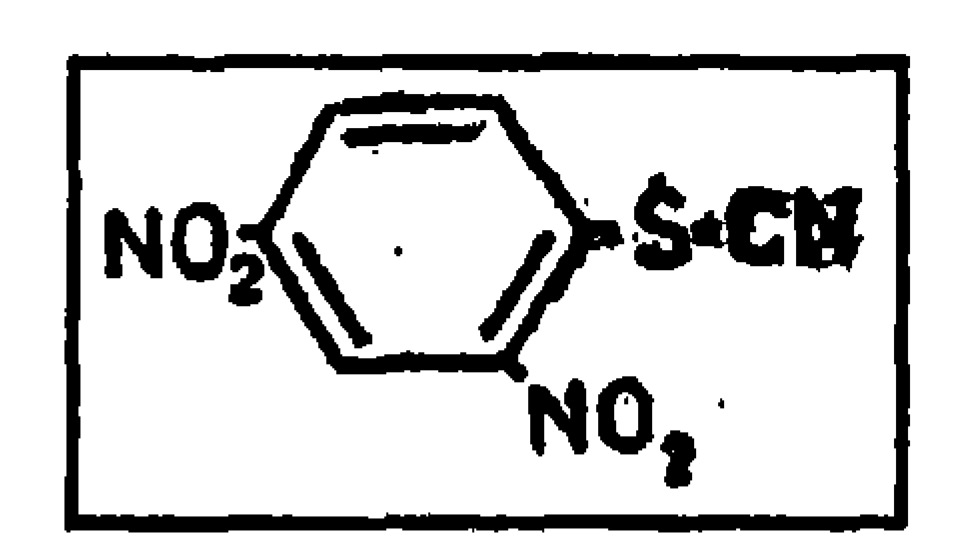
bis (2-hydroxy-S-chlorophenyl) sulfide

وكان ناجحاً ضد أمراض التبقع، وقد أثبت Horsfall وزملاؤه أن الكفاءة الأبادية الفطرية لمثل هذه المركبات تقل كلما نقل كلما تأكيد الكبريت الذى يربط حلقتى الفينيل بالترتيب التنازلى التالى للسمية وهو عكس اتجاه سمية المبيدات الحشرية الكبريتية.

$$-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}- \text{ Sulfone} < -\underset{\underset{O}{\|}}{S}-\text{Sulfoxide} < -S-\text{ Sulfide}$$ الكبريتيد

٥- مركبات الثيوسيانات SCN

المشتقات الأروماتية ثبت لها نجاح نسبى كمبيدات فطرية ومن أهمها المركب التالى:

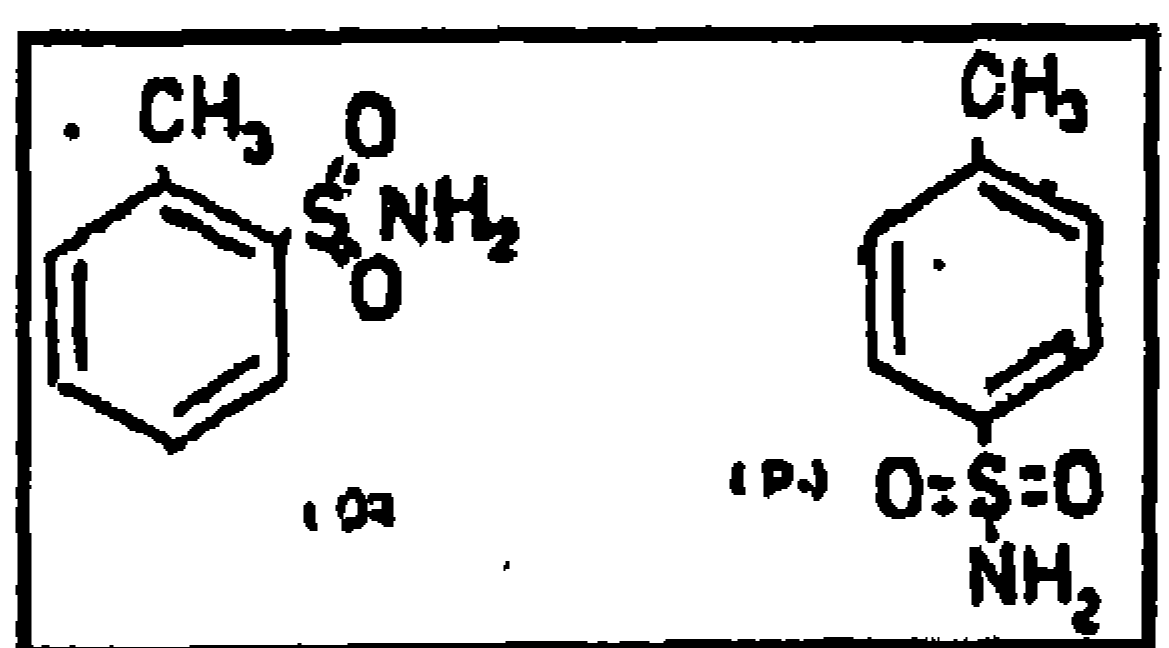


2, 4- dinitrophenyl thiocyanate

وكذلك أظهرت مشتقات أيزوثيونات (S=N=C–) فعالية ضد الفطريات.

٦- مشتقات الـ **Sulfonamide**

ومن النتائج الملفتة للنظر أن المشتقات:



O-and. P-toluene sulfonamides

فعالة ضد جراثيم الصدأ. وهذه المركبات معروفة أنها مبيدات بكتيرية ناجحة.

ثالثاً: الالدهيدات والكيتونات:

١- الفورمالدهايد:

$$H-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-H$$

واسمه التجارى الفورمالين وهو محلول مائى يحتوى ٤٠٪ من المادة النقية. وهذا السائل المتطاير قد ثبت نجاحه فى النفاذية بنفس السرعة التى ينفذ بها الماء فى محلول وهذا يعنى أنه عند نفاذه وتخلله التربة فإنه لن يحدث فقد نتيجة امتصاصه سطحياً فوق حبيبات التربة ومن عيوبه أنه إذا استخدم كمطهر للتربة فإن التربة تحتاج فترة تهوية طويلة حتى تتخلص التربة من أبخرته التى قد تضر إنبات تقاوى المحاصيل التى ستزرع فى الأرض المعاملة. وبالرغم من فعليته العالية كمبيد فطرى إلا أن تأثيره ضعيف ضد الحشرات.

٢- مجموعات الكينونات

لقد أكتشف عام ١٩٤٠ إمكان حماية بعض أصناف الفاصوليا من مرض الذبول باستخدام المركب التالى لمعاملة البذور: (Chloranil) ورمزه التركيبى كما يلى:

Tetra chloro p benzaqunone

ولكن أتضح عدم مواثمته كمبيد فطرى واق على النموات الخضرية لأنه يتحلل بسرعة تأثير الأشعة الضوئية ولكن وجد أن مشتقات النفتالين المشابهة

ثابته وكذلك تحتفظ بفعاليتها وأستخدم منها المركب dichlone ورمزه التركيبى كما يلى:

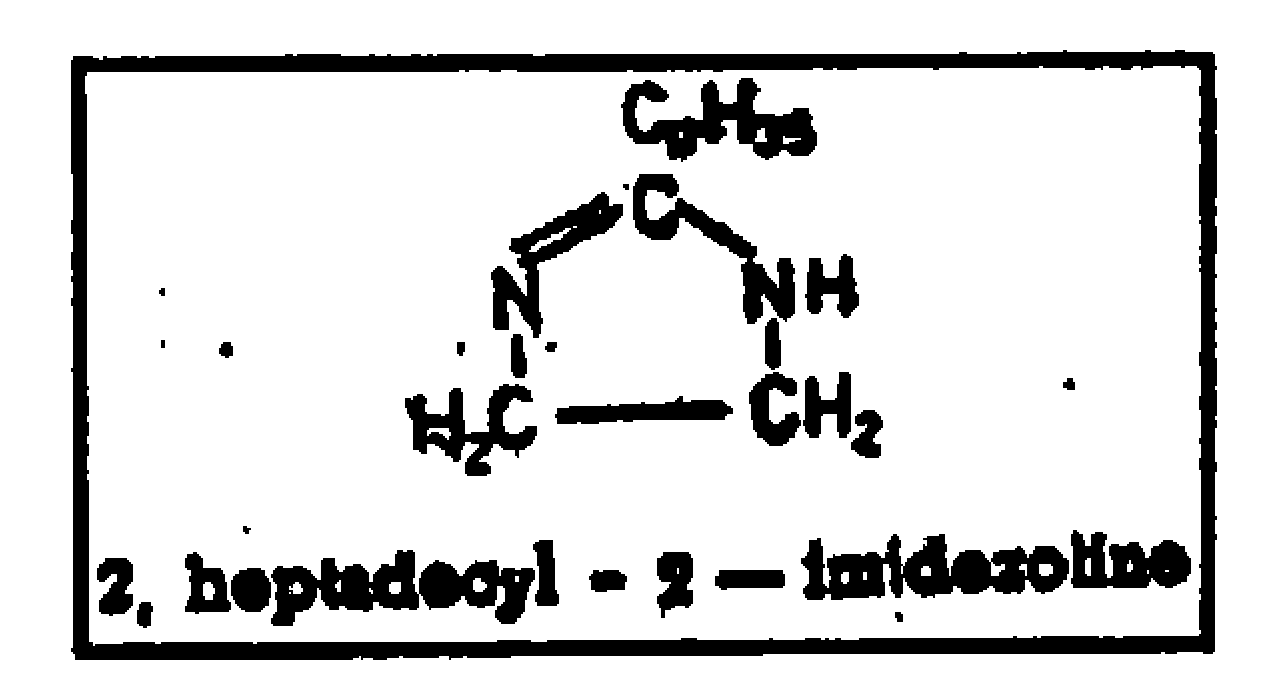
2:3 dichlore — 1:4 naphthequinone

ولكن عيبه الوحيد أضراره بالنمو الخضرى لبعض النباتات.

وتعزى سمية المركبات للفطر لتأثيرها المثبط لإنزيم Carboxylase.

رابعاً: المركبات الحلقية الغير متجانسة: Heterocyclic fungicides

من أهمها المبيد الفطرى Clyodin والذى رمزه التركيبى



2, heptadecyl - 2 — imidazoline

ومن الملاحظ أن كثيرا من المركبات الحلقية النتروجينية تمتاز بدرجة من السمية المتأصلة فيها ولكنها وغم ذلك لا تبدى الفعالية الإبادية للفطريات مالم يحتوى الجزئ على سلسلة هيدروكربونية ذات طول معين ويعتقد Horsfall أن السلسلة الهيدروكربونية الاليفاتية الجانبية فى المسئولة عن

تهيئة خواص النفاذية خلال جدار الفطر الخلوى مما يجعله عاملاً محدداً لإظهار التأثير السام.

خامساً: المضادات الحيوية:

بعد النجاح الذى حققته المضادات الحيوية فى مجال الآفات الطبية اتجه التفكير لاستخدامها ضد الآفات الزراعية وهى تمثل أحد طرق المكافحة الحيوية.

١- Streptomycin

لقد أمكن تحديد تركيبه الكيماوى على أنه جلوكوسيد بين قاعدة Streptidine مع N-methylglucosamine ويتم الاتصال بينهما عن طريق جزئى ثالث لسكر Streptose كما هو مبين فى الرمز التالى: وهو المادة المنفصلة من ترشيح Streptomyces

(Streptidine) (Streptose) (N-methyl glucosamine)

والاستربتوميسين قليل الفعالية ضد الفطر إلا أنه له تأثير على الآفات البكتيرية سواء كانت جرام سالبة أو موجبة ويلاحظ أن معظم الآفات البكتيرية يكون محمولا على البذور فإذا ما عوملت هذه البذور بالاستربتوميسين يتركز

١٠٠ جزء/ المليون أو أكثر فإن هذا يقضى على البكتريا التى تسبب ذبول الـذرة وكذلك ضد مرض اللقحه. وقدرة البادرات على الاحتفاظ بالمركب وانتقاله خلال أنسجة النبات ترجح أن الاستربتوميسين له تأثير جهـازى Systemic والمـادة لها تأثير ضار ببعض النموات الخضرية.

٢- Cycloheximide: واسمه التجارى Acti-dione

ورمزه كالآتى:

```
 CH3
 HC - C=O           H2C - C=O
 /     \            /       \
CH2     CH-CH-CH2-CH         NH
 \     /    |       \       /
 HC-CH2     OH       H2C - C=O
 |
 CH3
```

B-[2— (3 :5 dimethyl—2—Oxycyclohexyl) 2- hydroxyethyl] -glutarimide

وقد أعطت هذه المادة تأثيراً مشجعاً فى مكافحة صدأ القمح حتـى عنـد تركيزات من ٥٠ جزء فى المليون وله تأثير ضار ببعض النموات الخضرية وكذلك بالثدييات مما أدى إلى الحد من استخدامه.

٣- Grisofulvin

وهو موجود فى ترشيح Pencillium grisofulvin وقد أمكن التعرف على تركيبها الكيماوى كما يلى:

Grisofulvin

وهذه المادة تسبب التواء أنبوبة الإنبات فى جراثيم الفطر *Botrytis allii* كما أنه عند تركيز قدره ١٠-١٠٠ جزء فى المليون يحدث قصر فى طول الهيفات ويجعلها فى شكل حلزونى. وقد وجد أن الفطريات ذات الخلايا الكيتينية الجدار حساسة لهذا المركب أما الفطريات التى ليس لها جدار كيتينى مثل ال Actinomycetes والبكتريا فإنها لا تتأثر به. والمادة لها خواص جهازية. وليس لها تأثير ضار شديد على التربة.

سادسا: مدخنات التربة

١- الفورمالدهايد:

كمطهر للتربة والبذور ضد فطريات التربة وقد سبق الكلام عن خواصه.

٢- مدخن التربة (D-D)

وتركيبه 1-3-dichloropropane $CH - CH_2$ (Cl Cl)

مختلطا مع نظيره من مشتقات البروبان. وهو أحد منتجات شركة Shell الأمريكية وهو مبيد جيد للنيماتودا فى التربة وكذلك ضد فطر (*Pythium sp.*) وبعض يرقات الحشرات وتنتجه شركة Dow chem تحت الاسم التجارى Telone كمبيد للنيماتودا.

٣- بروميد الميثيل CH_3-Br

ويمتاز بقدرته على إبادة فطر التربة Sclerotinia sclerartiorum المقاوم لكثير من المركبات الأخرى.

٤- Nemagon

وهو اسم شركة شل١، Fumazone وهو اسم شركة Dow chem. Co. لنفس مبيد النيماتودا وتركيبه.

$$\begin{array}{ccc} CH_2 - & CH - & CH_2 \\ | & | & | \\ Br & Br & Cl \end{array}$$

والمادة شحيحة الذوبان فى الماء. ونظرا لارتفاع درجة غليانها نسبيا (١٩٦°م) فإن تأثيره الإبادى للنيماتودا يكون بطيئا. وقد وجد أن يرقات نيماتودا تعقد جذور الطماطم (*Meloidogyne sp.*) ولو أنه يبدو كأنها لم تتأثر بالمبيد إلا أنها تصبح عاجزة عن إحداث الإصابة على جذور الطماطم.

٥- الكلوروبيكرين

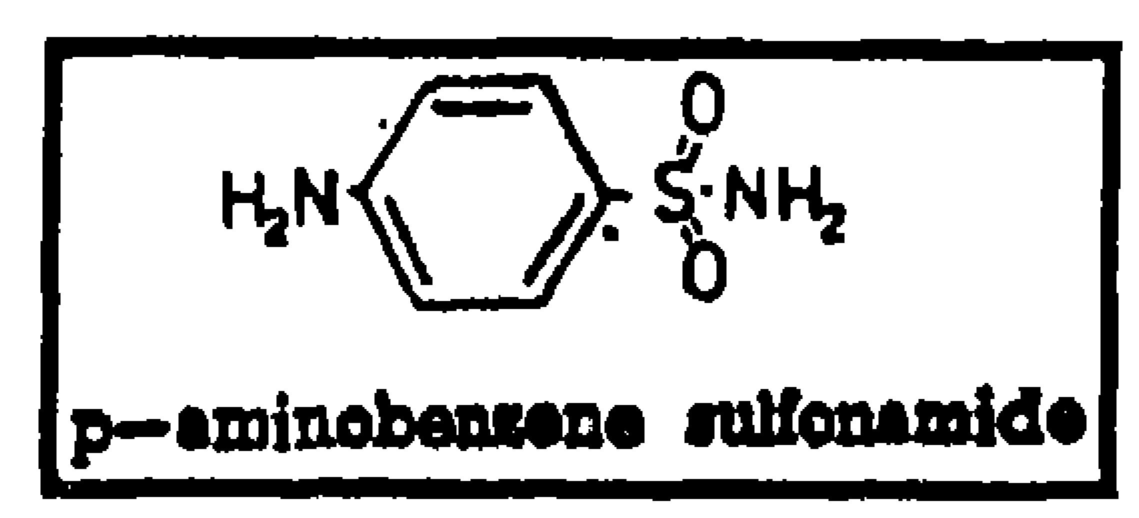
ورمزه CCl_3NO_2 trichloronitromethane. والجزئ يجمع بين الكلور ومجموعة النيترو مما يجعله شديد الفعالية كمادة مدخنة للأتربة إلا أن سميته عالية للإنسان والحيوان يحد من استخدامه على نطاق واسع.

٦- المبيدات الفطرية الجهازية Systemic fungicides

هذا المجال جديد بالنسبة للمبيدات الفطرية وطبقا للتعريف العام للمبيدات الجهازية فإن المركبات التى تحقق هذه الخاصية لابد وأن يتوفر لها

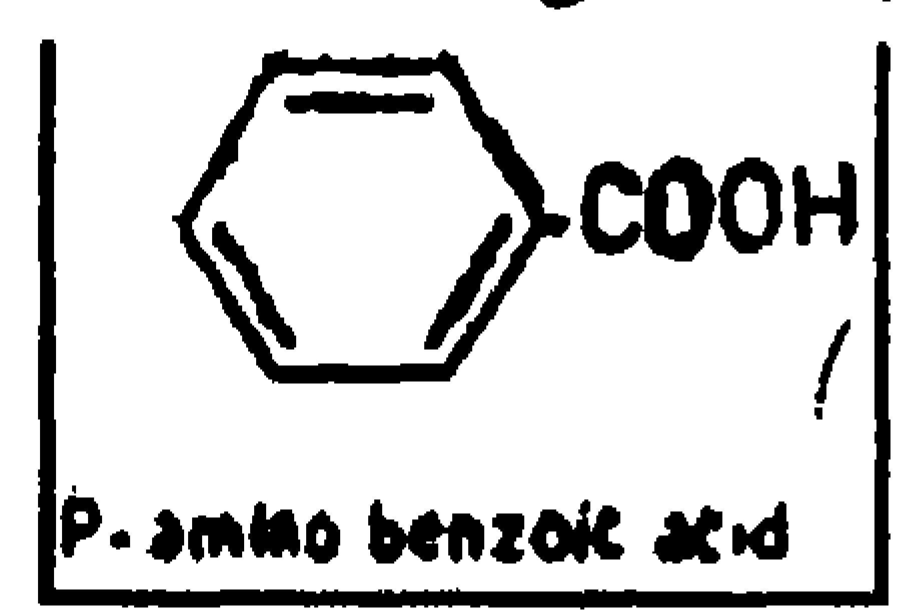
تركيب يجمع بين القابلية للذوبان فى الدهون حتى يمكنها أن تخترق كيوتيكل النبات تمهيدا لانتقاله داخليا وأيضا خاصيته القابلية للامتزاج بالماء حتى تمكنه أن ينتقل مع عصارة النبات.

والمبيدات الجهازية الفطرية هى قسم من المركبات الكيميائية العلاجية داخليا فى النباتات Plant Chemotherapy وقد بدأت النتائج المشجعة لمواصلة البحث عن مبيدات فطرية جهازية حيث ثبت أن صدأ الساق فى القمح يمكن مكافحته بتغذية جذور النباتات بواسطة المركب الآتى وذلك عام ١٩٣٨ :



p-aminobenzene sulfonamide

وكذلك مشتقات p-aminobenzene sulfonamide وكذلك الحامض p-aminobenzoicacid ورمزه كالآتى:



P-amino benzoic acid

وكذلك المركب الآتى:

H_2N — N = N — NH_2

pp diamino azo benzene

الباب الخامس

مبيدات الحشائش

الباب الخامس

مبيدات الحشائش Herbicides

مقدمة:

تعتبر الحشائش من الآفات الخطيرة التى تؤدى إلى حدوث أضرار عديدة سواء للإنتاج الزراعي أو الأنشطة المختلفة للإنسان وكذلك قد تضر بصحة الإنسان نفسه.

وقد ازدادت أهمية الحشائش كآفة خطيرة فى مصر فى السنوات الأخيرة نظراً لنقص وهجرة اليد العاملة الزراعية ومن ثم تزايدت مشكلة الحشائش عاما بعد عام لعدم عزقها بالطرق التقليدية وترتب على ذلك زيادة أعداد بذور الحشائش بالتربة زيادة كبيرة مما جعل من غير الممكن مكافحتها بالطرق التقليدية وحتى يمكن مكافحة الحشائش بطريقة فعاله فإنه يجب أن نعرف بعض المعلومات الضرورية عن تلك الآفة مما يسهل بعد ذلك مكافحة كل نوع من تلك الحشائش بطريقة خاصة به وفعالة.

فالحشائش هى نباتات غير مرغوب فيها أو أنها نباتات فى غير موضعها وهذه الحشائش تنافس المحاصيل على الغذاء والماء والضوء وأيضاً تفرز مواد تقلل من كمية الناتج عن المحصول وكذلك تقلل من جودة المنتج نفسه. ومن المعروف أن الأضرار الناشئة من الحشائش تفوق فى أى أضرار تنشأ من الآفات الأخرى التى تصيب المحاصيل مثل الحشرات والنيماتودا والأمراض النباتية والقوارض .... الخ.

الأضرار التى تسببها الحشائش:

١ – تقليل المحصول الناتج:

يتوقف النقص فى المحصول على أنواع الحشائش الموجودة شدة الإصابة مدة بقاء هذه الحشائش فى مساحة معينة – قدرة المحصول المنزرع على منافسة تلك الحشائش وأخيراً على العوامل الحيوية التى تؤثر على نمو الحشائش وكذلك المحصول. والحشائش تستهلك من العناصر الغذائية من التربة أضعاف ما يستهلكه المحصول لإنتاج طن من أى منهما.

٢– تحديد نوع المحصول المنزرع فى منطقة معينة:

وهذا يتضح بجلاء لو أن المنطقة مصابة بالهالوك فيجب عدم زراعة الفول البلدى فى تلك المنطقة لمدة عشرة أعوام أو ربما أكثر.

٣– تقليل جودة المحصول المنتج:

وجد أن بذور الحشائش تعمل على تقليل قيمة المحاصيل التجارية مثال ذلك إصابة القمح ومحاصيل الحبوب الأخرى بالزمير البرى وأيضاً عند إصابة هذه المحاصيل ببذور بعض الحشائش السامة مما يجعل الدقيق غير صالح لعمل الخبز. كما تؤدى على تلف محاصيل الحبوب لزيادة نسبة الرطوبة ببذور الحشائش.

٤– تأثيراً ضاراً على صحة الإنسان:

بعض الحشائش تسبب تسممات للإنسان وكذلك بعضها يحدث له أعراض الحساسية إلى جانب التأثيرات الميكانيكية حيث تضر الأشواك بالعمال وتسبب لهم آلام شديدة تمنعهم من ممارسة عملهم الزراعى.

٥– الحشائش تعمل كعوائل للحشرات والنيماتودا (الديدان الثعبانية) والمسببات المرضية:

فبعض الحشائش تعتبر من العوائل الثانوية الهامة لبعض الحشرات مثل دودة ورق القطن والمن والتربس والذبابة البيضاء ... الخ وبعض الحشائش الأخرى ضرورية لبعض الأمراض التي تكمل جزء من دورة حياتها على حشائش معينة (مثال ذلك أمراض الأصداء)....

٦- الحشائش المائية والمشاكل الناجمة عنها:

لوحظ أن تلك الحشائش المائية تعمل على تقليل سريان تيار المياه في قنوات الرى وما يصاحب ذلك من مشاكل خطيرة لنظام الرى كما تسبب فقد لكميات هائلة من المياه عن طريق النتح من أوراق تلك الحشائش (مثل ورد النيل) كما أن الحشائش المائية تعمل على سد القناطر والجسور ... الخ وكذلك تأوى البعوض الذى يسبب أمراضاً خطيرة مثل الملاريا كما أنها تسبب مشاكل للملاحة والنهرية أو لصائدى الأسماك وتمنعهم من الصيد ومما سبق نجد أن مكافحة هذه الآفة بالطرق الكيمائية هو أنسب وأكفأ الوسائل التي يمكن استخدامها للقضاء على الآفة.

ومبيدات الحشائش هى كيماويات وظيفتها الأساسية قتل الحشائش الغير مرغوب فيها. وجزء كبير من هذه المركبات يحضر من أصل عضوى تمتاز بأن لها نشاط فسيولوجى عالى وكذلك مؤثره عند تركيز منخفض إلا أن هناك بعض المركبات غير العضوية تستخدم فى مكافحة الحشائش بناءاً على خواص هذه المركبات تنقسم إلى:

أ- مبيدات اختيارية Selective Herbicides

ب- مبيدات غير اختيارية Nonselective Herbicides

فالمبيدات الاختيارية تستخدم لقتل أو تثبيط نمو الحشائش التى تؤثر على المحاصيل الحقلية. وهذا النوع من المركبات التى لها صفة الاختيارية يمكن استخدامها فى الزراعة فى وجود المحاصيل الحقلية.

أما المبيدات غير الاختيارية فتستخدم لقتل كل النباتات على المحاصيل الحقلية الموجودة معها وذلك يعتمد على، الاختيار الجيد لمبيد الحشائش، معدل الاستخدام، الوقت المناسب للتطبيق وكذلك طريقة المعاملة.

تقسيم مبيدات الحشائش:

سبب التطور السريع فى مجال مبيدات الحشائش فى اكتشاف واستعمال العديد من المركبات المتباينة تراكيبياً أو وظيفياً ولهذا فتوجد عدة طرق لتقسيم مبيدات الحشائش فيتم التقسيم على الأسس الآتية :

أ- ميكانيكية تأثيرها على النباتات.

ب- موعد تطبيقها على النباتات كمبيدات قبل الانبثاق أو بعد الانبثاق.

ج- المجموعة الكيماوية التى تنتمى إليها مبيدات الحشائش كأن تكون مبيدات غير عضوية أو عضوية أو عضوية معدنية.

أ- تقسيم مبيدات الحشائش على أساس ميكانيكية تأثيرها:

مبيدات الحشائش يمكن تقسيمها إلى مجموعتين إذا نظرنا إلى طريقة تأثيرها Mode of action.

المجموعة الأولى:

هى المبيدات التى يطلق عليها سموم عامة للخلية النباتية وهى المواد الكيماوية السامة للخلية كخلية ولا تفرق بين خلية وأخرى. وهذه يطلق علها مبيدات بالملامسة Contact herbicides.

المجموعة الثانية:

تقسم المبيدات التى يطلق عليها المبيدات الجهازية Systemic herbicides وذلك لأن هذه المبيدات سامة للنبات وتنتقل داخل النبات إلى مكان تأثيرها حيث يمكنها أن تمارس عملها. ولهذا فهى تفرق بين نبات وآخر.

ب- تقسيم مبيدات الحشائش حسب موعد التطبيق:

تقسم مبيدات الحشائش حسب موعد التطبيق إلى:

١- مبيدات قبل الانبثاق.

٢- مبيدات بعد الانبثاق.

وهذا التقسيم يعتمد على الزمن الذى يتم تطبيق (رش) مبيدات الحشائش فيه. إلا أن التقسيم غير قاطع، وذلك يرجع إلى أن عدداً من هذه المبيدات يمكن أن يوضع تحت القسمين.

ومبيدات قبل الانبثاق هى التى ترش على التربة أما قبل الزراعة أو بعدها مباشرة قبل أن يحدث انبثاق لبادرات المحصول او الحشائش فوق سطح التربة أما مبيدات بعد الانبثاق فتلك التى ترش (يتم تطبيقها) بعد أن تنبثق بادرات المحصول أو الحشائش فوق سطح التربة.

ج- تقسيم مبيدات الحشائش على أساس التركيب الكيماوى:

التقسيم الكيماوى لمبيدات الحشائش هو أكثر الطرق شيوعاً فى تقسيم مبيدات الحشائش وتقسم مبيدات الحشائش بهذه الطريقة إلى ثلاثة أقسام رئيسية :

١- مبيدات الحشائش غير العضوية.

٢- مبيدات الحشائش العضوية المعدنية.

٣- مبيدات الحشائش العضوية.

وسنتناول بالتفصيل هذا التقسيم وسنعتمد عليه فى دراستنا القادمة لمبيدات الحشائش:

أولاً: مبيدات الحشائش غير العضوية Inorganic Herbicides:

كثير من مبيدات الحشائش التى استخدمت فى بداية تطور صناعة مبيدات الحشائش كانت مخلفات كيماوية لصناعات مختلفة او كانت مركبات كيماوية ذات قيمة منخفضة جداً. والأمثلة على ذلك ثالث أكسيد الزرنيخ الذى يعتبر نفاية كريهة الرائحة. وكبريتات الحديد والتى تعتبر ناتج من النواتج الثانوية لصناعة الحديد والصلب وكذلك كبريتات النحاس والتى تزال تستعمل فى أغراض عديدة منها مقاومتها للطحالب والتى تعد من المركبات رخيصة الثمن. وكلورات الصوديوم التى كانت تستعمل كمعقم كيماوى مؤقت للتربة وكذلك البوراكس الذى يعد مادة كيماوية رخيصة الثمن وغيره العديد من المواد الكيماوية.

ومبيدات الحشائش غير العضوية أما أن تكون أحماض أو أملاح فالأحماض: هى أحماض الكبرتيتك – الأيدروكلوريك – الفوسفوريك.

أما الأملاح: فهى كبريتات النحاس – كبريتات الحديدوز – نترات النحاسيك – سلفات الأمونيوم – كلوريد البوتاسيوم – كلورات الصوديوم – البوراكسى (رابع بورات الصوديوم) – كرومات الصوديوم – ثيو سيانات الأمونيوم – سيانيد البوتاسيوم = زرنيخيت الصوديوم، بالإضافة إلى ما ذكر فإنه يوجد عدد آخر من الأملاح فى الأسواق أقل أهمية من الأملاح السابقة.

وأهم هذه الأملاح هو زرنيخيت الصوديوم والمركبات المتعلقة به، وسياناميد الكالسيوم وسلفات الأمونيوم وثيوسيانات الأمونيوم – وحامض الكبريتيك إلا أنه يجب تدارك أن مبيدات الحشائش غير العضوية قليلة الاستعمال فى الوقت الراهن نظراً للتطور السريع فى صناعة المبيدات الحشائشية من أصل عضوى والتى تتفوق على المركبات غير العضوية بالكفاءة العالية والتخصص المرتفع.

١- مشتقات الزرنيخ:

يستخدم الزرنيخ عادة فى صورة زرنيخيت الصوديوم أو ثالث أكسيد الزرنيخ فى الماء وفى صورة أقراص وعند ما تستخدم رشا على الأوراق يلاحظ أنه له تأثيراً بالملامسة وعند استخدامه على التربة ينتقل لأعلى مع تيار النتح. والمركب الأساسى فى مبيدات الحشائش الزرنيخية هو زرنيخيت الصوديوم، وفى الآونة الأخيرة حدد استعمال المبيدات الزرنيخية لسميتها العالية للإنسان والحيوان ولبقائها الممتد فى التربة وعلى كل فإن ثالث أكسيد الزرنيخ كان يستعمل لمقاومة الحشائش المائية وكذلك تستعمل بعض المركبات الزرنيخية فى مقاومة حشيشة ذيل القط فى الأراضى المكسوة بالعشب فى المراعى. وزرنيخيت الصوديوم تؤثر عن طريق تثبيطها للتنفس والنمو فى النبات المعامل وكذلك تعمل على إيقاف الانقسام الميتوزى فى نباتات الفول.

وهى عبارة عن بللورات تميل إلى اللون البنى وتذوب فى الماء – ونظراً لذوبانها العالى فى الماء ولاحتوائها على نسبة عالية من الزرنيخ فهى مركب شديد السمية والمنتج التجارى من هذه المادة خليط من كل أملاح الصوديوم لحامض الزرنيخوز بالإضافة إلى تواجد كمية ضئيلة من زرنيخات الصوديوم.

أما الزرنيخ الأبيض (ثالث أكسيد الزرنيخ) فهو أكثر أماناً فى استعماله عن محلول زرنيخبيت الصوديوم وذلك يرجع إلى أن الملح الأخير من السهل غسله من التربة ويستعمل فى تعقيم جوانب الطرق وقنوات الرى وخلافه.

وزرنيخت الأمونيوم يتساوى مع زرنيخيت الصوديوم فى فعاليته ضد الحشائش إلا أنه يفضل عنها استعمال زرنيخيت الألكايل أمونيوم مثل أملاحه مع القواعد أحادى وثانى وثالث الأيثانول أمين وأيزوبروبايل أمين، وملح رابع ميثايل أمونيوم. وقد وجد أن زرنيخات أحادى ايثانونل أمين أكثرهم فاعلية وأكثرهم رخصاً لمقاومة كل النباتات ولتقليل كثافة الحشائش النجيلية عامة فى الأراضى الحديثة التى تعد للزراعة.

ويجدر بنا أن نذكر أن احد أملاح حامض الزرنيخيك وهو زرنيخات الكالسيوم قد وجد أنه مبيد قبل الانبثاق لحشيشة ذيل القط وأنه يباع تجارياً على هذه الصورة.

٢- كلورات الصوديوم Sodium Chlorate ($NaCLO_3$):

كلورات الصوديوم من المركبات التى كانت شائعة الاستعمال كمعقمات ولو أنه قد وضعت القيود على استعمالها الآن فى الأراضى الزراعية. وتعرف

كلورات الصوديوم تجارياً باسم ديفول Defol ويعمل كمبيد حشائش بالملامسة وجهازى والمركب شديد الذوبان فى الماء وغالباً ما يستعمل كمحلول رش أو كبلورات صلبة.

وقد جرب عدد آخر من الكلورات مثل كلورات الأمونيوم، والباريوم والكالسيوم والمغنسيوم والبوتاسيوم والخارصين كمبيدات حشائش ألا انه لم يستعمل واحداً منها على نطاق واسع فى إبادة الحشائش.

وكلورات الصوديوم مادة صلبة بيضاء متبلورة تشبه الملح العادى فى المظهر وزنها النوعى ٢,٤٩ وتنصهر على درجة حرارة بين ٢٤٨°م — ٢٦١°م وتذوب بنسبة ٧٥٪ فى الماء ويمكن الحصول عليها من التحليل الكهربائى لمحلول كلوريد الصوديوم لكل الكلورات عوامل أكسدة قوية وتستعمل لهذا الغرض فى عديد من العمليات الكيماوية وفى الألعاب النارية. هذه الصفة تجعل استعمالات الكلورات خطراً فعند ما تخلط بمادة عضوية فإن المواد المتحدة تبدأ فى الإحتراق من تلقاء نفسها ولقد حدثت عدة حوادث من سوء استعمالها خصوصاً عند سكبها على الملابس والأحذية ... الخ.

وعند تلوث أية أجزاء مثل الملابس أو الأحذية فإنه يجب عدم تركها تجف إطلاقاً لأنه عندما تحتك الأجزاء الجافة يحدث الاشتعال مباشرة ولتقليل خطر اشتعال المادة تخلط عند الاستعمال بمادة غير قابلة للاشتغال مثل ثالث أكسيد الزرنيخ، البوراكس، زرنيخيت الصوديوم، الرمل، حجر الجير ...الخ. وبالرغم من أن الخطر الرئيسى لكلورات الصوديوم هو الحريق ألا أن له أضرار

أخرى فهو سام للماشية التى قد تتغذى على الأجزاء الخضرية المرشوشة وبقاء التأثير السام لكلورات الصوديوم يعتمد طبيعياً على الجرعة المستعلمة ونوع التربة – كمية المطر المتساقط وغيرها من العوامل. ومن الواضح ان للكائنات الحية فى التربة القدرة على تحليل الكلورات ببطء وتحويلها إلى كلوريدات.

٣- مركبات البورون Boron Compounds:

لقد وجد أن التركيزات المرتفعة من البورون فى التربة تؤثر تأثيراً ساماً فى عدد كبير من النباتات ولو أنه يوجد بعض الحشائش يتحمل تركيزات عالية من هذا العنصر، وقد جاء استعمال مركبات البورون تبقى فى التربة لفترة طويلة جداً.

وأول مركبات البورون التى استعملت كمبيد للحشائش مركب البوراكسى Borax أو رابع بورات الصوديوم $Na_2BO_4O_7 - 16H_2O$ وهذا المركب يذوب قليلاً فى الماء ويوجد فى الطبيعة فى الرواسب الشاسعة والكبيرة الموجودة بولاية كاليفورنيا بأمريكا. وهذا المركب غير قابل للاشتعال ولا يسبب تآكل فى المعادن وهو غير متطاير وغير سام ويمكن استخدامه كمحلول مائى للرش أو فى صورة محببات.

وتوجد مركبات أخرى لعنصر البورون تستعمل كمبيدات حشائش مثل ميتابورات الصوديوم ($NaBoO_3$ أو $Na_2BO_2O_4$) خامس بورات الصوديوم $Na_2BO_{10}O_{16} - 10H_2O$) أكسيد البوريك ($BO_2O_3$) وحامض البوريك (Bo2O3) ومن ناحية تأثير المركب فى إبادة الحشائش يعتبر تركيز العنصر

هام جداً وأكثر أهمية من تكوين المركب نفسه الذى يوجد به العنصر. كذلك تلعب درجة الذوبان دوراً هاماً فى سرعة تأثري المركب، فتنفصل الأملاح الأكثر ذوباناً مثل خامس بورات الصوديوم وذلك للحصول على قتل سريع ولكن تفضل الأملاح الأقل ذوباناً لتقييم التربة.

وفى المعتاد يلزم استخدام ١٠٠٠ — ٣٠٠٠ رطل للفدان لتعقيم التربة ولذا فإنه من مساوئ استخدام مركبتا البورون أنه لابد من استعمال كمية كبيرة منه لتعطى درجة قتل مرضية وبذلك تظل لفترة طويلة فى التربة قد تصل لعدة سنوات. والنجيليات أكثر مقاومة للبورون من الحشاش عريضة الأوراق.

٤- السيانيدات، السيانميدات "السينات، الثيوسينات.

Cyanides, Cyanamides, Cyanates, and Thiocyanates:

أ- سيانيد الصوديوم Sodium Cyanides ($NaCN$):

ذكر أن سيانيد الصوديوم مادة سامة جداً لبعض الحشائش، والمركب عبارة عن مادة بيضاء سهلة الذوبان فى الماء ويستخدم أما على شكل سائل أو جسم صلب. والمادة كذلك شديدة السمية جداً للحيوانات وهذا ما يسبب وقف استخدامها.

ب- سياناميد الكالسيوم Calcium cyanamide ($CaCN_2$):

يستعمل سياناميد الكالسيوم كسماد وكمبيد للحشائش ينصح باستعماله على نطاق واسع لمقاومة الحشائش فى الحبوب، خصوصاً الذرة، وذكر أنه يقتل الحشائش فى مساحات النجيل عن طريق التأثير الأختياى.

وإذا ما استعمل المركب بمفرده أو بالاتحاد مع فلوسليكات الصوديوم فأن المادة مفيدة جداً لاستعمالها فى تسقيط الأوراق Defoliant من نباتات القطن قبل جنيه وهذه العملية هامة جداً حيث تتخلص النباتات من أوراقها ويمكن جنى القطن بسهولة خصوصاً إذا استعملت الآلات فى جنيه وسياناميد الكالسيوم مادة سمادية حيث تحتوى كلا من النتروجين والكالسيوم لذلك سواء استعملت كمبيدات حشائش أو مسقطات أوراق بأنها تعتبر مادة تطبيق ذو أغراض متعددة حيث تؤدى وظيفتها المستخدمة من أجلها إلى جانب أدائها لدور السماد.

ج- سيانات البوتاسيوم **Potassium Cyanate $KOCN_2$:**

تعتبر سيانات البوتاسيوم مبيد حشائش اختيارى نسبياً حيث تعتبر سامة للنباتات ذات الأوراق العريضة او الخشنة ومن الناحية العملية غير ضارة بالنباتات ذات الأوراق الضيقة أو الشمعية.

وهى عبارة عن مادة بيضاء متبلورة تذوب بسهولة فى الماء. والمادة ثابتة فى المحاليل القلوية، لكنها تتحلل بسهولة فى البيئة الحامضية وهى منتجات غير ضارة بالنباتات.

د- ثيوسيانات الأمونيوم **Ammonium thio cyanate (NH_4SCN):**

ثيوسيانات الأمونيوم سامة جداً للخلايا النباتية وسريعة المفعول جداً ألا أن طبيعة تأثيرها داخل الخلايا غير معروف. وتستعمل بكميات كبيرة كمادة

لقتل الحشائش تذوب في الماء بسهولة ١٦٥ جرام/ ١٠٠ مل ماء حيث تكون محلول عديم اللون والرائحة والمادة الصلبة النقية عديمة اللون.

قابلة للتحلل بواسطة الرطوبة ولكن المستحضرات التجارية والتي تستعمل كمبيد للحشائش لونها بني. ومحاليل المادة لا تؤثر في الجلد ولو أنها تؤثر في المعادن خصوصاً الحديد ومحاليل المادة الغير مستحبه لحيوانات المزرعة. والمادة غي قابلة للفرقعة، وفي الحقيقة يتضح أنها واحدة من المركبات الآمنة الاستخدام من بين جميع المركبات غير العضوية المستعملة في إبادة الحشائش.

ولما كانت المادة غنية في النتروجين فيمكن اعتبارها من مواد التسميد الهامة إلى جانب تأثيرها الأبادى في الحشائش.

٥- كبريتات ونترات النحاس وكبريتات الحديدوز:

في أي نظام حيوى مثل الخلية النباتية فإن أيونات المعادن الثقيلة مثل الحديد والنحاس والمغنسيوم وغيرها تتنافس مع بعضها على بعض المراكز لعمل معقدات حيوية داخل الخلية. ويصبح النشاط الحيوى للخلية في صورته العادية عندما تكون أيونات هذه المعادن موجودة بنسب محددة على هذه المراكز الحيوية ولذا فإذا تزايد التركيز الخلوى من النحاس أو الحديد فإنه يحدث أعادة تنظيم للتوزان الطبيعي بين الأيونات عند هذه المراكز مما يؤدى إلى حدوث ارتباكات في نشاط الخلية وبالتالى موتها.

٦- حامض السلفاميك والسلفامات Sulphamic Acid and Sulphamates:

حامض السلفاميك H_3NSO_3H يعرف أيضاً بحامض أميدو سلفونيك Amidosulphonic Acid. والحامض فى حالته النقية عبارة عن بللورات عديمة اللون كثافتها ٢,٠٣والمادة ثابتة عندما تكون جافة ولكن فى الحلول تتحلل ببطئ مكونة ثانى كبريتيد الأمونيوم.

واستعمل كل من حامض السلفاميك وسلفات الأمونيوم كمبيدات لحشائش ويفضل الملح الأمونيومى فى الاستعمال كمبيد للحشائش ويؤثر كمادة سامة بالملامسة عندما يستعمل مباشرة للنباتات أو كمادة معقمة عندما تعامل به التربة.

وسلفات الأمونيوم تسبب تآكل المعادن خصوصاً النحاس ولا يحدث عن هذه المادة أية أخطار حريق أو فرقعة. ومن خصائص هذا المركب أن يعمل على أطالة فترة السكون للنبات إذا استعمل بتركيزات عالية ولذا تظل النباتات فى فترة السكون حتى تنتهى مخزونها من النشا والسكريات ويتبع ذلك موت النباتات. ولذلك يتضح أن لهذه المادة مميزات كثيرة عن كثير من مبيدات الحشائش غير العضوية.

٧- حامض الكبريتيك Sulphuric acid (H_2SO_4):

يستخدم الحامض كمبيد حشائش إلا أن طريقة تأثيره تفسر بأكثر من طريقة:

أ- اختراق أنسجة الورقة سريعاً ثم تحطيم البروتوبلازم.

ب- يمكن للحامض أن يتحد مع ذرات المغنسيوم في جزئ الكلوروفيل وبذلك يتحطم الكلوروفيل.

ج- التأثير السام للحامض يرجع إلى مقدرة الحامض على جذب أو الارتباط بالماء في خلايا النباتات وتأثير هذا يكون كبيراً إذا كان النبات يحتاج الماء لوجوده في بيئة جافة أو لم يروى النبات حديثاً.

٨- كبريتات الأمونيوم $(NH_4)_2SO_4$ Ammonium Sulphate:

ترجع مقاومة الحشائش بأملاح الأمونيوم إلى الأثر السام لأيون الأمونيوم نفسه فنخول الأيون إلى العصارة الخلوية يتحول رقم الحموضة في العصارة من الرقم الحامضي إلى الحالة القلوية وهذا يؤدى بالتبعية إلى موت الخلايا.

وكذلك فأيون الأمونيوم يؤثر على بروتوبلازم الخلايا لتكوين معقدات مع البروتينات المكونة للبلازما داخل الخلية وبذا يكون التأثير ساماً.

ثانياً: مبيدات الحشائش العضوية المعدنية

Organometallic Herbicides

هذا القسم يعتبر من الأقسام الحديثة في مبيدات الحشائش حيث تعتبر مبيدات الحشائش غير العضوية أقدم الأقسام يليها مبيدات الحشائش العضوية والمستخدم من هذه المجموعة الآن يتبع مشتقات الزئبق Mercurials ومشتقات الزرينخ Arsenicals وبعض مشتقات القصدير العضوية ومعظم مبيدات هذا القسم تطبق على النجيليات خاصة حشيشة ذيل القط الأكثر انتشاراً في القطن.

١- خلات الفينايل زئبقيك Phenylmercuric acetate:

$$C_6H_5 - H_g - O - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - CH_3$$

وجد أن هذه المادة متخصصة فى إبادة حشيشة ذيل القط فى المساحات الموبوءة بها من الأرض ويجب الحذر عند استخدام جميع مستحضرات خلات الفينايل زئبقيك وكذلك لابد أن تستخدم بطريقة منتظمة ودقيقة تؤدى على التوزيع المتساوى للمادة على الأرض العاملة وكذلك استخدم جرعات محددة حيث أن استخدام جرعات عالية تؤدى إلى الأضرار بالنباتات المنزرعة أما الجرعات المنخفضة فتسبب ترك الحشيشة المذكورة ولديها القدرة على أن تتجدد مرة ثانية.

ومشتقات الزئبق العضوية سامة جداً للإنسان والحيوان ولذلك تعتبر من ملوثات البيئة نظراً لتراكمها فيها وهذا أدى إلى تحديد استعمالها.

٢- مشتقات الزرنيخ العضوية:

أ- آنسار Ansar:

وهو أحد مشتقات الزرنيخ العضوية وتركيبه الكيميائى هو ميثان زرينخات ثنائى الصوديوم Disodium methan arsonate.

$$CH_3 - AsO\ Ng_2 .\ 6H_2O$$

ويطلق أيضاً اسم DMA وهو اختصار لاسمه الكيميائى.

وهو ملح أبيض اللون يذوب فى الماء ومتخصص فى قتل حشيشة ذيل القط فى الحقول الموبوءة بها. وهو أكثر أماناً فى استعماله عن أملاح الفينايل زنبقيك كما أنه أقل خطورة على الإنسان والحيوان من زرنيخيت الصوديوم، كما أنه أكثر تخصصاً خصوصاً ضد الحشائش الحولية مثل الدينيبة وذيل القط فى المناطق الموبوءة بها. كما يستعمل أيضاً فى مقاومة الحشائش النجيلية فى حدائق الفاكهة وعلى حواف المصارف وقنوات الرى.

ب- ميثان زرنيخات الألكايل أمونيوم

Alkylammonium Methane Arsenate

وهو مشتق ألكيل أمين لحامض ميثان زرنيخيك $CH_3ASO(OH)_2$.

وهذه الأملاح تذوب فى الماء ومحاليلها المائية متعادلة وكذلك تذوب هذه الأملاح فى المذيبات العضوية وهذا لأنها تخترق الكيوتيكل بدرجة أفضل. وقد وجد أن الأمينات المحتوية على سلسلة كربونية طولها من ٦-١٤ ذرة كربون تعطى مشتقات ميثان زرنيخات أكثر فاعلية أربعة مرات تقريباً عن الإنسار.

ج- ألكان زرنيخات الكالسيوم Calcium alkane-arsonates:

تلعب أملاح الكان زرنيخات الكالسيوم دوراً أكثر تخصصاً فى سميتها للنباتات عن ما يلعبه زرنيخيت الصوديوم لسببين هما وجود الزرنيخ فى تركيب عضوى ووجود أيونات الكالسيوم.

وميثان زرنيخات الكالسيوم الحامضية $(CH_3\text{-}AsO(OH)O)\ Ca.2H_2O$.

تذوب فى الماء ولها أمان واسع جداً فى التطبيق الحقلى بين حشيشة ذيل القط والمحاصيل النجيلية الأخرى.

وجميع مبيدات الحشائش العضوية المعدنية التى سبق ذكرها فى هذا القسم هى مبيدات بعد الانبثاق أما أملاح الكان زرنيخات الكالسيوم غير الذائبة هى مبيدات قبل الانبثاق للحشائش الحولية النجيلية ويفضل استعمالها كثيراً عن كثير من مبيدات الحشائش قبل الانبثاق فى المناطق الموبوءة بها.

د- أملاح ميثان زرنيخات المعادن الثقيلة:

ملح الميثان زرنيخات النحاسيك Cupper Methane Arsentate ملح الميثان زرنيخات النحاسيك فعالة جداً كمبيدات للطحالب كما يمكنها مقاومة الفلورا المائية بتركيزات لا تتعدى ٥ جزء فى المليون والمادة ملح نقطة انصهاره من ٢٩٩ – ٣٠٧°م وهذه الأملاح لا تذوب تقريباً فى الماء ويتراوح ذوبانها بين ٣٥ إلى ٥٨ جزء من المليون.

هـ- فيتار **Phytar**:

هو أحد مشتقات الزرنيخ العضوية وهو عبارة عن حامض الكاكوديليك وأملاحه Cacodylic acid and its salts.

وأوضحت الدراسات أن حامض الكاكوديليك $(CH_3)_2AsO.OH$ ساماً للنباتات إلا أن هذا الحامض لا يصلح لمقاومة الحشائش الحولية النجيلية نظراً لقدرته العالية على تسميم النباتات وقلة تخصصه لمقاومة الحشائش عن ما يتمتع به حامض ميثان زرنيخيك MSMA ويستخدم المركب كمبيدات حشائش عامة

لمعاملة مهد الزراعة والمشاتل وهذه المركبات تقتل كل أنواع الحشائش الموجودة في المشتل تقريباً. وعلى ذلك يمكن زراعة المحصول ونموه بدون منافسة من وجود حشائش معه والفيتار له استعمالات أخرى كمبيد بعد الانبثاق في المساحات غير المستغلة زراعياً كحواف الطرق والمصارف والمراوى والمساحات غير المستغلة داخل المنشآت الصناعية.

و- برودسايد Broadside:

وهو خليط من مجموعة من المبيدات الزرنيخية العضوي بنسب مختلفة فيحتوى على خليط من الأنسار (DSMA) والفيتار (حامض الكاكوديليك وأملاحه) والميثان أرسونات أحادى الصوديوم MSMA ويستعمل هذا المبيد كمبيد عام بعد الانبثاق فى المساحات غير المستغلة زراعياً.

٣- مشتقات حامض الفوسفوريك Phosphoric acid derivatives:

أن استعمال الزرنيخ الخماسى التكافؤ فى مقاومة الحشائش النجيلية وجه الأنظار إلى البحث عن مركبات تحتوى الفوسفور يمكن استخدامها فى نفس المجال.

وهذا أدى إلى اكتشاف مبيدين جديدين يحتويان على الفوسفور لمقاومة الحشائش النجيلية الحولية وهما الزيترون Zytron والديزان Disan.

أ- زيترون Zytron:

o-(2:4-Dichlorophenyl)-0-methyl-N-iso-propyl phosphoramidothioate.

وهو مبيد حشائش متخصص فى مقاومة الحشائش الحولية صغيرة البذور أما تأثيره السام على الحشائش المعمرة النجيلية الأخرى فقليل وكذلك فإن تأثيرها السام قليل على نباتات المحاصيل التى بذرتها كبيرة مثل فول الصويا والقطن والقمح واللوبيا والكتان.

ب- ديسان Disan:

$$C_6H_5-SO_2-NH-CH_2-CH_2-S-P(=O)(-O-CH(CH_3)_2)(-O-CH(CH_3)_2)$$

N-(B-O:O-Di-isopropyl dithiophosphoryl ethyl)- benzene sulforamide

ويعتبر من أوائل إسترات حامض الفوسفوريك الذى وجد له سمية على النباتات مع وجود نسبة من التخصص واستعمال الديسان بمعدل ١٥ رطل للفدان تعطى مقاومة عالية للحشائش النجيلية الحولية بدون أن يحدث ضرر لمحصول القطن وينتظر لهذه المجموعة من المركبات مستقبلاً باهراً فى مجال مبيدات الحشائش.

ثالثاً: مبيدات الحشائش العضوية Organic herbicides:

مبيدات الحشائش العضوية تشمل مجموعة كبيرة متباينة فى تركيبها الكيماوى وفى نشاطاتها. فبعضها تعتبر مبيدات حشائش عامة general ولكن معظمها مبيدات إختيارية Selective وبعضها مبيدات قبل الانبثاق وقليل منها يعتبرمبيدات قبل وبعد الانبثاق. وبعض هذه المبيدات متخصص فى عمله على

الحشائش ذات الفلقتين بينما بعضها متخصص عمله على الحشائش ذات الفلقة الواحدة كما أن بعضها يصلح لمقاومة كلا النوعين.

وقد قسمت مبيدات هذه المجموعة حسب المجموعة الكيماوية التى تنتمى إليها مثل الفينولات ـ الأحماض ـ الأميدات ـ الإسترات ـ مشتقات اليوريا ـ الأمينات ـ النتريلات وكذلك الأيدروكربونات.

وكذلك تقسم المبيدات التابعة لهذه المجموعة إلى قسمين، مبيدات حشائش بالملامسة ومبيدات حشائش جهازية وعلى الرغم من أن هذا التقسيم الأخير غير قاطع ألا أنه يساعد فى الوصول إلى فهم جيد لمبيدات الحشائش من حيث خصائصها الكيماوية والبيولوجية.

١ – مبيدات الحشائش بالملامسة Contact Herbicides:

هى مبيدات الحشائش التى تقتل أنسجة النبات عند مكان التصاقها به أو قريباً جداً منه.

يجب أن تتميز هذه المبيدات بقدرتها على التغطية الكاملة للأجزاء الخضراء من الحشيشة ولذلك فإنها تعمل على قتل الأنسجة المرستيمية فى كل البراعم الموجودة فى نهاية أفرع السابق أو أبسط الأوراق. وطريقة تطبيق المبيد هامة جداً فى إظهار نوع من التخصص وكذلك طريقة تجهيزه Formulation.

وأهم المجاميع الكيماوية التى تتبع هذا القسم هى الزيوت المعدنية والفينولات وأملاح ثانى البريديليوم (الجرامكسون).

٢- مبيدات الحشائش الجهازية Systemic herbicides:

وهى مبيدات الحشائش التى تنتقل داخل النبات حتى تصل إلى سكان أو أمكنة تأثيرها ويمكن تقسيم المبيدات الجهازية إلى قسمين أساسيين:

أ- المبيدات التى تدخل النبات عن طريق الجذور مع الماء وتصعد خلال خلايا الخشب (Xylem) وهو النسيج الذى ينقل الماء والأملاح الممتصة بواسطة الجذور إلى أعلى.

ب- المبيدات التى تدخل النبات عن طريق الأوراق وتهبط مع الغذاء المجهز بها إلى أسفل خلال اللحاء (Phloem) وهو النسيج الذى يحمل الغذاء المجهز من الأوراق إلى كل أجزاء النبات.

مجاميع مبيدات الحشائش العضوية

أولاً: الزيوت المعدنية Mineral oils:

استعملت الزيوت المعدنية كمبيدات حشائش متخصصة بالملامسة لقتل الحشائش ذات الأوراق العريضة (الحندقوق) فى المحاصيل ذات الأوراق الرفيعة مثل البصل أو الجزر أو لقتل حشائش مشاتل الأشجار الخشبية والزيوت المرشوشة تبلل أوراق المحاصيل الحشائش ألا أن تخصصها فى قتل الحشائش فقط يرجع إلى الاختلافات المورفولوجية الواسعة بين المحصول والحشيشة.

وتتوقف سمية الزيت المعدنى المستخدم على:

١- الضغط البخارى للزيت المستخدم.

٢- الذوبان فى الدهون.

٣- درجة النقاوة.

ويمكن زيادة فعالية الزيوت لمعدنية في إبادة الحشائش بإضافة عد من المركبات الأيدروكربونية الهالوجينية مثل خامس كلوروفينول، سادس كلورونبتانان الأمين الحلقى، سادس كلورونبتانان الحلقى.

ثانياً: الفينولات Phenoles:

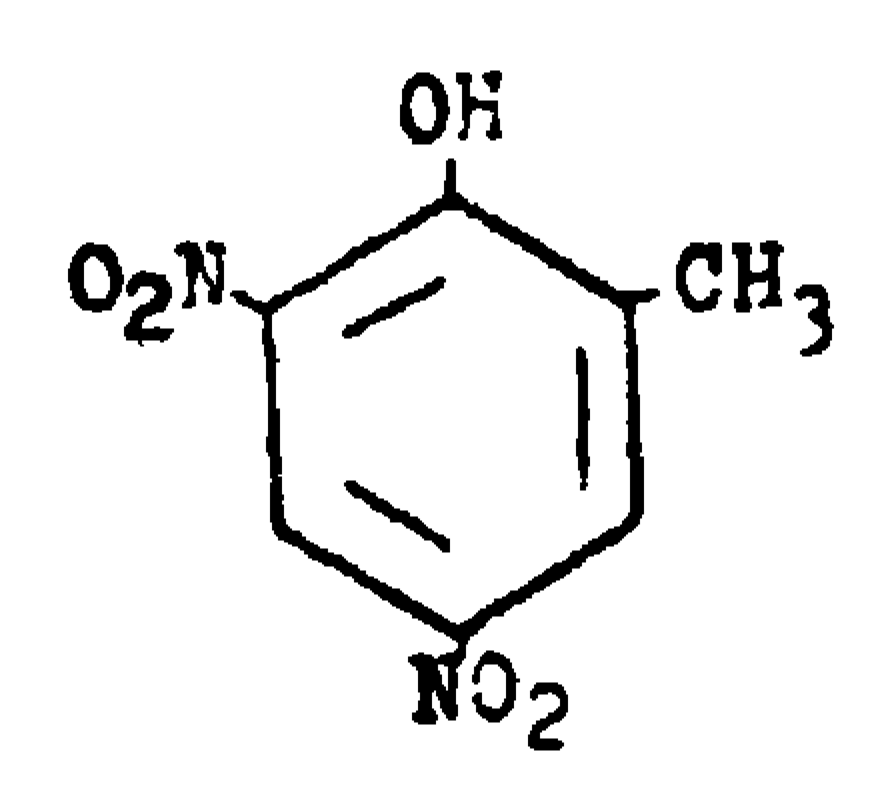
تمتاز مركبات الفينولات بأن لها نشاطاً فسيولوجيا عالية ويزداد هذا النشاط شدة حينما يرتبط بالأصل الحلقى مجاميع النيترو أو الهالوجين أو الكيل وتأثير هذه المجموعة من المبيدات تأثيراً حارقاً Phytocidal حيث تحترق النباتات وبذلك يكون تأثير هذه المجموعة .من المبيدات تأثير بالملامسة ومشتقات النيتروجين والهالوجين للفينولات تستخدم كمبيدات حشائش هذه المشتقات لها تأثير سام للإنسان وحيوانات الدم الحار وأثبتت هذه المركبات أن لها تأثيرات سامة على النباتات بطرق مختلفة حيث أنها فى التركيزات المنخفضة فإنها تثبط عملية الفسفرة Phosphorylation process وكذلك توقف سلسلة التفاعلات التى تكون فى النهاية الـ ATP والـ ADP Phosphates adenosine di-and tri phosphate وحينما تزداد تركيزات هذه المواد فى النبات فإن فعلها يختلف حيث تثبط عملية التنفس وتؤدى إلى ترسيب البروتين فى النبات denaturation.

واختيارية مركبات الفينولات ترجع إلى الخواص الفسيولوجية والبيوكيمائية للنباتات التى تنطبق عليها: وتدخل الفينولات خلايا الورقة بسرعة وتمر خلال الكيوتيكل نظراً لذوبانها العالى فيه وتحدث تأثيرها بسرعة

جداً نظراً سميتها الفائقة ولأن التركيزات المطلوبة منها لأحداث السمية ضئيلة جداً.

وكما سبق أن ذكرنا أنه توجد هناك نوعين من مشتقات الفينولات والتى تستعمل كمبيدات حشائش وهى النيتروفينولات والهالوفينولات فالهالوفينولات أقل سمية للنباتات من النيتروفينولات حيث تزداد الفعال من الكلوروفينول إلى ثانى كلوروفينول إلى ثالث كلوروفينول إلى خامس كلوروفينول Penta chloro phenole (PCP) الذى يعتبر أقواها فى التأثير.

أما النيتروفينولات فيوجد منها ثانى نيتروفينول Dinitro Ortho Creasole (DNOC) وهذا المركب يتساوى سميته مع سمية خامس كلوروفينول PCP.



Penta Chlorophenole (PCP)   2,4-Dinitro-0-Cresol (DNOC)

وحيث أن مشتقات النيتروفينولات تؤدى وظيفتها كمبيدات حشائش عن طريق وقف التفاعلات المنتجة لروابط الفوسفات الغنية فى الطاقة ATP & ADP فإن الاستبدال مجموعة الكيل فى مواضع الأورثو أكثر تأثيراً فى زيادة فعالية هذه المشتقات كمبيدات حشائش عن الاستبدال فى موضع الميتا أو البارا

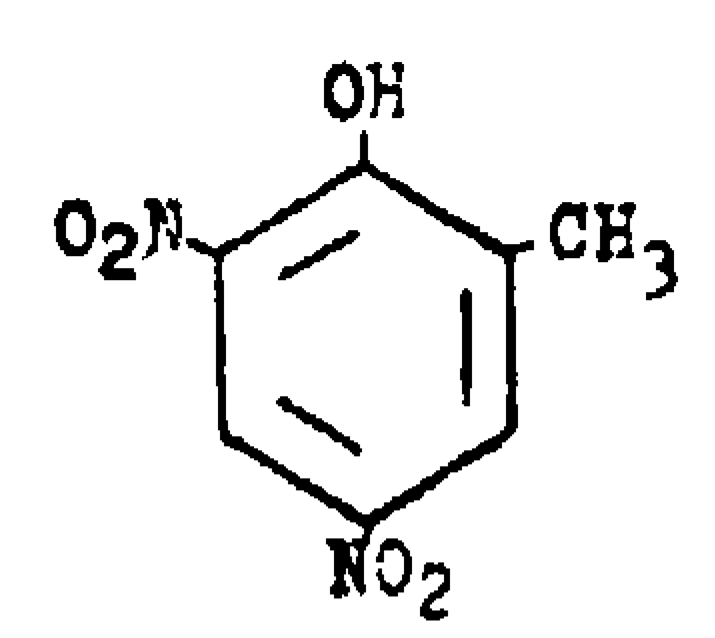
يرجع ذلك إلى أن الاستبدال فى مواضع الأورثو يزيد من اختراق المشتق الفينولى لجدر الخلايا والوصول إلى داخلها وبالتالى يزيد الفعالية.

ولهذا فإن كل مشتقات النيتروفينولات المعروفة كمبيدات حشائش تكون المجموعة الألكيلية المتصلة بها فى موضع الأورثو.

وتزداد فعالية هذه المشتقات جداً فى الجو الدافئ المشمس ففى هذا الجو يظهر تأثير هذه المركبات بسرعة جداً.

١- Dinitro-Ortho-Cresol (DNOC):

ورمزه كما سبق ذكره كالآتى:



2,4-Dintiro-0-Cresol

والملح الصوديومى DNOC يستخدم كمبيد بالملامسة ويتم تسويقه على صورة بودرة صفراء تحتوى على ٤٠٪ من المادة الفعالة وتذوب جيداً فى الماء وتضاف كبريتات الأمونيوم للملح الصوديومى للمبيد كمادة منشطة لتحسين نفاذية المادة داخل النبات وكذلك تحسن كثيراً من خواصه.

وهو من المركبات شديدة السمية للأنسجة الخضراء التى تلامسها ولذا تستعمل كمبيدات عامة غير متخصصة تقتل الحشائش بالملامسة كما يمكن استعمالها على حواف الترع والمصارف والطرق وقد وجد أن هذا المركب وغيره

من مركبات ثاني النيتروفينول لديه القدرة على قتل الحشائش الحولية بينما لا تقتل سوى الأجزاء التى فوق سطح التربة من الحشائش المعمرة بينما لا تتأثر الأجزاء منها التى تحت التربة إلا بالاستعمال المتكرر والمتلاحق ولذا يمكن استعمالها فى المحاصيل الساكنة لقتل الحشائش الحولية.

كما يمكن استعمالها كذلك فى معاملة التربة كمبيدات قبل الانبثاق فى حالة البقوليات والبطاطس والفول السودانى وفول الصويا والقرعيات ويستمر تأثير هذه المركبات لمدة ٣–٥ أسابيع.

وقد وجد أن انتقال هذه المركبات داخل النباتات محدودة للغاية ولذا فإن تأثيرها بالملامسة فقط وليس لها أى تأثير جهازى ولهذا لابد من التغطية المتجانسة لأسطح النباتات الخضراء المراد قتلها بهذه الفينولات.

ومن هذه المركبات أيضاً مركب الدينوتيرب Dinoterb ومركب الدينوسب Dinoseb ومشتق الأسيتات له Dinoseb acetate.

٢– دينوسيب Dinoseb:

ويسوق تحت اسم بريميرجى ورمزه كالآتى:

OH CH_3

O_2N CH-CH_2CH_3

NO_2

2-Sec-butyl-4,6-dinitrophenol

ووزنه الجزيئى 240.2

وهو مادة صلبة تنصهر عند درجة ٣٨ – ٤٢°م ويذوب فى الماء بمقدار ١٠٪ ويذوب فى معظم المذيبات العضوية.

وهو مذيب بالملامسة ويستخدم الملح الأمونيومى أو الأمينى له لمكافحة الحشائش بعد الانبثاق Post-emergancy ويستخدم لمكافحة الحشائش فى النجيليات وكذلك محاليله فى الزيت تستخدم لمكافحة حشائش قبل الانبثاق Pre-emergancy لمكافحة الحشائش الحولية فى البقوليات والبطاطس.

وهذا المركب يعتبر من المركبات متوسطة السمية للثدييات قيمة الـ LD_{50} له على الفئران عن طريق الفم تبلغ ٥٨ مجم/كجم. ويسوق فى محاليل مركزه من أملاح الأمين أو الأمونيوم أو محلول فى الزيت.

٣- دينوسيب أسيتات Dinoseb Acetate:

ويسوق تجارياً تحت اسم أريتيت Aretit، أيفوست Ivosit ورمزه كالآتى:

$CH_3C(=O)O$ – ; O_2N ; $CH(CH_3)CH_2CH_3$; NO_2

2-Sec-butyl-4,6-dinitrophenol acetate.

ووزنه الجزيئى 282.2.

والمادة النقية سائل زيتي بني له رائحة الخل يذوب بنسبة ١,٦ جم/لتر ماء ويذوب في المذيبات العضوية ويتحلل الأستر ببطئ في وجود الماء وهو حساس للوسط الحامضي أو القلوى.

ويستخدم المركب كمبيد حشائش بعد الانبثاق Post-em.herbicide ويوصى باستخدامه على الحشائش عريضة الأوراق الحولية فى الفول والبقوليات ومحاصيل الحبوب والذرة والبسلة والبطاطس.

والمركب ذو سمية متوسطة للإنسان والثدييات حيث أن قيمة الـ LD_{50} له على الفئران عن طريق الفم ٦٠-٦٥ مجم/كجم. ويجهز فى صور مختلفة مسحوق قابل للبلل .W.P وكذلك يتواجد فى مخلوط يسمى Aresin Combi يحتوى المركب + مركب المونولنيوران Monolinuran ويتواجد أيضاً فى صورة مسحوق قابل للبلل.

٤- دينوتيرب Dinoterb ورمزه كالآتى:

وزنه الجزيئى 240.2

OH, O_2N, C, CH_3, CH_3, CH_3, NO_2

2-tetra-butyl-4,6-dinitrophenol

والمادة صلبة صفراء اللون ونقطة الانصهار ١٢٥,٥ – ١٢٦°م وعملياً لا تذوب فى الماء ولكنها تذوب فى المذيبات العضوية. ولكن حينما تتكون أملاح لهذا المركب نجد أن الأملاح لها قابلية للذوبان فى الماء والمبيد مبيداً حشرياً بالملامسة Contact herbicides ويستخدم لبعد الانبثاق Post-emg لمكافحة الحشائش الحولية فى الحبوب والذرة وكذلك يستخدم قبل الانبثاق Pre-emg فى البقوليات.

والمادة سامة للثدييات حيث تبلغ قيمة الـ LD_{50} للفئران عن طريق الفم ٢٥ مجم/كجم ويستخدم المركب مع مخاليط من مواد مختلفة ليكون بعض المركبات التجارية مثل DM68 وهو عبارة عن "Tolkan 's'" Dinoterp+mecoprop وهو عبارة عن dinoterp+isoproturon أو Dinoterp+nitrofen.

مشتقات الهالوفينولات Halophenoles derivatives:

وهى من مبيدات الحشائش شديدة الفعالية بالملامسة وتأثير هذه المجموعة من المبيدات ترجع إلى وقف تفاعلات الأكسدة والفسفرة والقوة الاختيارية. وتخصص هذه المركبات Selectivity ترجع إلى اختلاف درجات التبليل للأوراق فى النباتات التى تعامل بها. وهذا يعنى أن النباتات عريضة الأوراق أكثر تأثيراً بدرجة كبيرة بهذه المركبات لزيادة كمية ما يسقط عليها عن النباتات رفيعة الأوراق. ولهذا فتستعمل هذه المشتقات لقتل الحشائش عريضة الأوراق أكثر تأثيراً بدرجة كبيرة بهذه المركبات لزيادة كمية ما يسقط عليها عن النباتات رفيعة الأوراق. ولهذا فتستعمل هذه المشتقات لقتل الحشائش عريضة الأوراق فى المحاصيل النجيلية. إلى جانب أن هذه المشتقات ممتازة كمبيدات

للقواقع وتستعمل أيضاً لقتل الحشائش المائية — ولهذا فتستعمل هـذه المشتقات في المجارى المائية بهدف مزدوج وهو قتل القواقع والحشائش المائية معاً.

١- خامس كلورفينول **Pentachlorophenol** ورمزه كالآتى:

وورنه الجزيئى 266.3

OH, Cl, Cl, Cl, Cl, Cl

Pentachlorophenole (PCP)

ويؤثر هذا المركب فى النباتات كمبيد حشائش بالملامسة contact ومـن الواضح انه لا ينتقل مع العصارة ويستعمل عـادة كمـادة لتسـقيط الأوراق، كمـا يستعمل للقضاء على الحشائش قبل أنبات المحاصيل .Pre-emg وأيضاً يعمـل كمبيد حشائش اختيارى والتأثير الاختيارى راجع إلى خاصية تبليل الأوراق وهو متوسط السمية للثدييات حيث تبلغ قيمة الـ LD_{50} على الفئران عن طريق الفـم ٥٠ مجم/كجم ولكن طعمه لا ينفر منـه حيوانـات المزرعـة أمـا مسـحوق الـتعفير وبخار المادة فإنها مهيجة للأغشية المخاطية ومحاليلها يسبب التهابات جلديـة لذا يجب الحذر حين تستخدم هذه المـواد وقـد تم أخـيراً إيقـاف اسـتخدم هـذا المركب لسميته المزمنة والسرطانية.

٢- ملح الصوديوم لخامس كلوروفينول

Sodium Pentachlorophenolate:

ويسمى Santobrite ورمزه كالآتي: Sodium Pentachlorophenolate

ONa
Cl Cl
Cl Cl
Cl

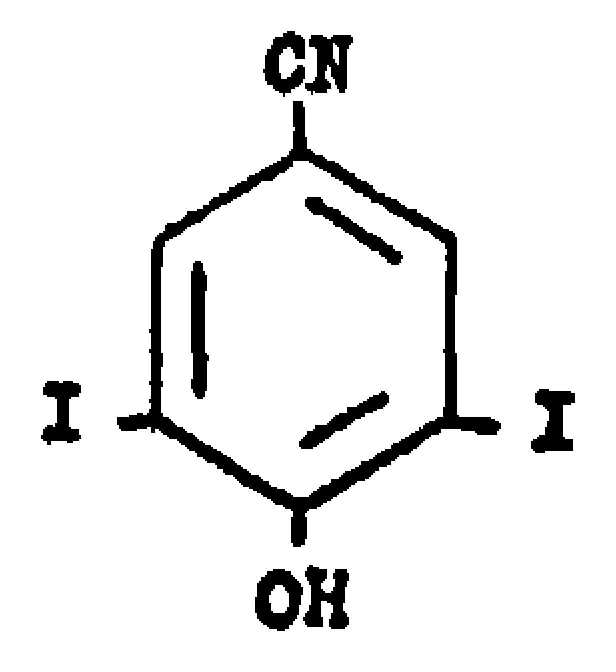
وزنه الجزيئى 288.3.

والملح يذوب فى الماء بمعدل ٣٣٠ جرام/لتر ولكنه لا يذوب فى الزيوت البترولية وأملاح الكالسيوم والمغنسيوم تذوب فى الماء.

وسميته للثدييات منخفضة حيث تتراوح قيمة الـ LD_{50} على الفئران عن طريق بالفم فى مدى ٢١٠ مجم/كجم ويستخدم المركب فى صور متعددة كمحلول فى زيوت أو يستخدم كبودرة تحتوى ٩٢٪ من المادة الفعالة ويوصى بهذا المركب لمكافحة حشائش الذرة وفول الصويا والبطاطس كرش قبل الانبثاق. Pre-emerg. وقد تم التحفظ على استخدام هذا المركب لخطورته كما سبق أن أوضحنا.

٣- أيوكسينيل Ioxynil:

ورمزه كالآتي:



2,6-Di-iodo-4-cyano-phenol.
4-hydroxy-3,5-di-iodobenzonitrile (IUPAC)

وزنه الجزيئى 370.9

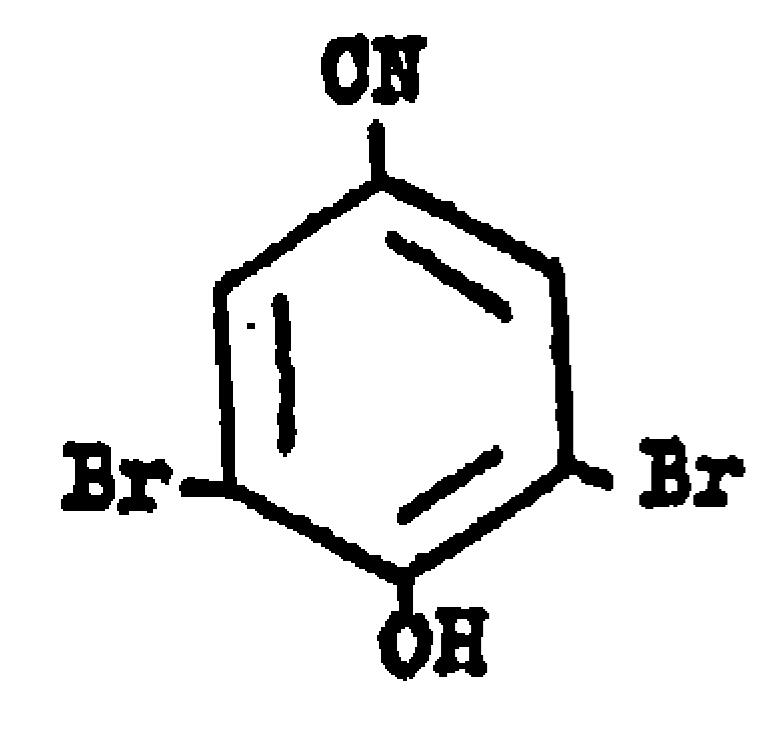
والمركب معروف تجارياً باسم أكتريل ويعتبر من أهم مشتقات الهالوفينولات والتي تعتبر مبيدات حشائش بالملامسة وتستعمل فى المحاصيل النجيلية والبصل والبنجر كمبيدات بعد الانبثاق .Post-emerg ألا أن لها بعض الخواص الجهازية ويؤثر بالتثبيط على عملية التمثيل الضوئى والفسفرة.

والمادة النقية كريمية اللون صلبة تنصهر عند ٢٠١°م وتذوب فى الماء بمعدل ٥٠ مجم/لتر ماء وتذوب فى المذيبات العضوية ولها رائحة فينولية واضحة وأيضاً يوجد الملح الصوديومي من هذا المركب.

وعادة ما تستخدم المركب مع غيره من مبيدات الحشائش لتزداد فعالية ويتسع مدى مقاومته للعديد من الحشائش. والمبيد المتوسط السمية للثدييات حيث تبلغ قيمة الـ LD_{50} على الفئران عن طريق الفم ١١٠ مجم/كجم وتسبب المادة الفعالة منه تهيج فى الأنسجة وخاصة فى العين ورش الملح الصوديومى للأيوكسينيل لم يظهر أى تأثير سام بالملامسة على نحل العسل.

٤- بروموكسنيل Bromoxynil:

ورمزه كالآتى:



2,6-Dibromo-4-cyano-phenol.
3,5-dibromo-4-hydroxybenzonitrile (IUPAC)

ووزنه الجزيئى 276.9.

وهذا المركب معروف تجارياً باسم بكتريل أوبرومينال.

ويوصى باستخدام المركب لمقاومة حشائش القمح والكتان بدلاً من استخدام المركب الفينوكسى (سيأتى ذكرها) والتى كانت تستخدم قبلاً لأن الأخيرة بتأثيرها الهرمونى شديدة الضرر للمحاصيل المجاورة أو المتعاقبة او التى تستعمل نفس الآلة فى رشها وبديهى يكون البرونيال أكثر أماناً وأكثر كفاءة فى قتل الحشائش عريضة الأوراق فى المحاصيل المذكورة.

والمادة النقية عديمة اللون تنصهر عند ١٨٨ – ١٩٢°م والمادة ثابتة فى ضوء الشمس وتحت نقطة الانصهار ويتكون أملاح الصوديوم للمركب والمادة تذوب فى الماء ١٣٠ مجم/لتر وكذلك فى بعض المذيبات العضوية.

وعادة ما يستخدم المركب فى مخاليط مع غيره من مبيدات الحشائش لزيادة فعالية المركب والمركب متوسط السمية حيث تصل قيمة الـ LD_{50} على الفئران عن طريق الفم إلى ١٩٠ مجم/كجم.

وبعد أن أستعرضنا بعض الأمثلة عن مشتقات الفينولات (النيتروفينولات والهالوفينولات) تأخذ مثالاً باحد المركبات التي تجمع بين الإستبدالية (النيترو – والكلور).

٥– نيتروفين Nitrofen (Nitrochlor, TOK, NIP, Tokkorn:

ورمزه كالآتى:

Cl–C6H3(Cl)–O–C6H4–NO2

2,4-dichloro-4-nitrophenyl ether

ووزنه الجزيئى 284.1.

والمادة النقية كريمية اللون تنصهر عند ٧١ — ٨٠°م ضعيفة الذوبان فى الماء ٠,٧ — ١,٢ مجم/لتر وتذوب فى الأسيتون والدايوكسان والأيثانول والبنـدين ويباع المركب فى صورة مركز قابل للاستحلاب emulsifiable concentrate والمركب من المبيدات الحشائشية المتخصصة selective له تأثير سام للحشائش ذات الأوراق العريضة وأيضاً تـؤثر حينمـا يسـتخدمه كطبقـة رقيقـة علـى سـطح التربـة ويسـتخدم كمبيـد قبـل الانبثـاق .Pre-emg علـى حشـائش محاصـيل الحبوب وكذلك يستخدم لمكافحة حشائش الخضروات.

والمادة قليلة السمية جداً على الثدييات حيث تبلغ قيمة الـ LD_{50} على الفئران من طريق الفـم ٦٣٨ — ٨٨٨ مجـم/كجـم ويجـب التحـذير بـألا تقـترب السيدات الحوامل أو الأطفال حديثى الولادة بالتعرض لهذا المركب.

ثالثا: أملاح ثانى البريديليوم Dipyridilium Salts:

أن اكتشاف التـأثير السـريع جـداً لأمـلاح ثـانى البريـديليوم كمبيـدات حشائش فتح عهدا جديداً فى مجال مكافحة الحشائش ليس فقط لما تمتاز به من سرعة عالية فى الفعالية التى تصاحب تطبيق هذه المبيدات وكذلك لعدم تخلـف أى بقايا ضارة فى التربة بعد تطبيقها.

ومبيدات هذه المجموعـة والتـى منهـا دايكـوات Diquat والبـاراكوات Paraquat (والأول يعرف تجارياً باسم رجلوف والثانى باسم الجرامكسون) هى مبيدات بالملامسة وتسبب ذبول وجفاف للأنسجة الخضـراء التـى تسـقط عليهـا عند التطبيق.

وتمتاز هذه المبيدات بقوة وسرعة امتصاصها على حبيبات التربة وبالتالى يوقف مفعولها وهذا مما لا يجعلنا نواجه بمشاكل كل متبقيات فى النبات إلا أن مشاكل تلوث التربة تظل قائمة. ولهذا يمكن استعمال هذه المبيدات فى أى وقت قبل الانبثاق .pre-emg لنباتات المحاصيل قبل الزراعة أو بعد الزراعة.

١- دايكوات diquat أورجلون Reglone:

ورمزه كالآتى:

ووزنه الجزيئى 344.0.

1, 1-Ethlene-2:2'-bipyridilium dibromide.

المادة الفعالة بللورات عديمة اللون إلى صفراء تنصهر عند أكثر من ٣٠٠°م وذائبية عالية فى الماء ٧٠٠ جم/لتر ويذوب بقلة فى المذيبات القطبية وعديم الذوبان فى المبيدات الغير قطبية والمادة الغير مجهزة unformulated تسبب تآكل للعبوات المصنوعة من الألومنيوم والزنك ولكن المادة المجهزة تحتوى مواد مثبطه للتآكل anticorrosion تسمم بتداول المادة ورشها خلال آلات الرش والمادة سميتها متوسطة للثدييات LD_{50} على الفئران عن طريق الفم ٢٣١مجم/كجم والمركب فعال ضد معظم الحشائش بالملامسة على الرغم من أنه ينتقل داخل النبات إلى حد ما ولكنه أكثر فاعلية ضد عدد كبير من الحشائش

عريضة الأوراق ولهذا يفضل استعماله كمسقط للأوراق أو مجفف للرش فى نباتات المحاصيل.

٢- باراكوات Paraquat أوجرامكسون Gramaxon:

ورمزه كالآتى:

$$\left[CH_3-\overset{+}{N}\langle\bigcirc\rangle-\langle\bigcirc\rangle\overset{+}{N}-CH_3 \right] 2Cl^-$$

1,1'-Dimethyl-4-4'-dipyridilium dichloride

ووزنه الجزيئى 257.2

والمادة الصلبة بللورات عديمة اللون تتحطم عند ٣٠٠°م والمركب يذوب جيداً فى الماء وذوبانه فى المذيبات العضوية قصية السلسلة قليل إلا أنه غير ذائب فى غيرها. المواد الحاملة الخاملة inert clays تؤثر سلبياً على فعالية المركب كذلك المواد النشطة سطحياً الأيونية anionic surfactants والمركب غير المجهز يؤدى على تآكل المعادن إلا أنه فى الصور المجهزة تضاف مواد مانعة للتآكل.

والمبيد كما هو معروف مبيداً بالملامسة ألا أنه ينقل قليلاً داخل النبات وسميته أعلى من سابق حيث تبلغ الـ LD_{50} على الفئران عن طريق الفم ١٥٠ مجم/كجم. والمركب فعال ضد معظم الحشائش لكنه أكثر فعالية ضد الحشائش

النجيلية ونظاً لكثرة حوادث التسمم الناتجة من خذا المبيد فقد تم إيقاف استخدامه في عدد من الدول المتقدمة.

٣- مورفلمكوات Morphamquat:

ورمزه كالآتي:

$$\text{O}\langle\text{CH(CH}_3\text{)}\rangle\text{NCOCH}_2-\overset{+}{\text{N}}\langle\rangle-\langle\rangle\overset{+}{\text{N}}-\text{CH}_2\text{CON}\langle\text{CH}_3,\text{CH}_3\rangle\text{O}$$

1, 1-bis [2-(3,5-dimethy morpholinocarbomylmethyl)] – 4,4'-bipyridyldiylium dichloride).

وهو أحد أفراد مجموعة جديدة من ثنائي البريديل إلا أنه أوقف استخدامه على الرغم من أن هذه المركبات أكثر تخصصاً في فعاليتها فهي شديدة الفاعلية على الحشائش عريضة الأوراق وليس لها تأثيراً يذكر على النجيليات.

وتم ذكر هذا المركب كنموذج من تلك المجموعة التي تشمل مشتقات الكباموبل مينايل ٤: ٤ ثاني البيريديل.

ويمكن أن نلخص الخواص الكيماوية والطبيعية لمجموعة أملاح ثاني البريديليوم Dipyridilium في الآتي:

١- هي أملاح حقيقية متأينة تذوب في الماء ولا تذوب في المذيبات العضوية وثابتة في الوسط الحامضي والمتعادل وغير ثابتة في الوسط القلوي.

٢- سهولة اختزال هذه الأملاح من الأمور الهامة جداً في فهم النشاط الفسيولوجي العالي لهذه المركبات ضد النباتات الخضراء.

٣- تحمل هذه المركبات بشحنة موجبة والجزئ مسطح مما يسهل جداً الاستبدال على سطح حبيبات التربة وبذلك يتوقف نشاط هذه المركبات إلا أن هذه الشحنة مفيدة في شدة التصاق المركب الموجب بسطح النبات السالب ولهذا فإن تساقط الأمطار أو هبوب الرياح الشديدة لا يؤثر على كفائتها.

٤- يعتمد تأثير هذه المركبات السريعة إلى حد كبير على ظروف الضوء حيث أن هناك ارتباط موجب بين شدة الضوء وفاعلية المركبات وكذلك نفس الارتباط الموجب مع درجة الحرارة.

٥- نظراً لميلها العالي للارتباط بالمعادن الثقيلة في صورة مكونات معقدة هو السبب في تآكل الأواني المعدنية التي تحتويها مثل الحديد والقصدير والألومنيوم وهذا مما استدعي إضافة مواد مانعة للتآكل anticorrosion لتحضيراتها التجارية.

وعادة ما يوجد الباراكوات والدايكوات في مخاليط منهما ويساعد في الصورة التجارية.

رابعاً: مجموعة الأحماض الالفاتية Aliphatic Acids Derivatives:

من مظاهر تأثير مبيدات الحشائش الأليفاتية أنها مبيدات الجهازية systemic herbicides وبذلك تعمل على تثبيط النمو، كما تحدث اصفراراً للأوراق وتحورات فيها. وهذا القتل السريع للأوراق يؤخر أو يثبط الانتقال

الداخلى فى النباتات لهذه المبيدات وذلك بأضراره باللحاء ويلاحظ كذلك ميل النباتات المعاملة بهذا النوع من المبيدات إلى زيادة التفريع.

ويتبع هذه المجموعة من المبيدات مبيدى الـ TCA ثالث كلور وحامض الخليك أو "ناتا" وكذلك الدالابون الذى يعرف تجاياً باسم داوبون س أو دادابـون– أو باسفابون Dalapon (Basfapon, Dewpons, Radapon, Ded-Weed).

ويستعمل هذين المبيدين بكثرة فى الزراعة وعلى الرغم أنه يقصد بالمركبين الأحماض الأليفاتية المكلورة أو الأستبدالية الا أنهما يستعملان عى صورة أملاح الصوديوم او البوتاسيوم أو الأمونيوم.

١- الـ TCA ثالث كلوروحامض الخليك أو الـ ناتا Nata:

ورمزه كالآتى :

ووزنه الجزيئى 185.4

$$Cl-\underset{\underset{Cl}{|}}{\overset{\overset{Cl}{|}}{C}}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$$

Trichloroacetic acid

والمادة النقية عبارة عن بللورات هيجروسكوبية عديمة اللون ينصهر عند درجة ٥٥–٥٨°م والمركب يذوب بشدة فى الماء ١٠كجم/١ لتر ويميل المركب للانحلال إلى كلوروفورم فى البيئة القلوية إلا أن المركب ثابت فى الحالة

الجافة. والمركب يعمل على تآكل المعادن مثل الألومنيوم والحديد والزنك والمركب يسوق فى صورة الملح الصوديومى له.

وينصح بتحضير مخفف المركب أولاً بأول وذلك لميله للانحلال إلى حامض البيروفيك Pyrovinic acid الغير سام للنبات.

وقد وجد أن الـ TCA يثبط نمو الساق والجذور للنباتات المعاملة به حيث أنه من المعتاد رش الـ TCA على سطح التربة وذلك لأن امتصاص الـ TCA يتم بواسطة الجذور ويستخدم كمبيد قبل الانبثاق Pre-emg ويستخدم على النجيل الصغير والشوفان البرى وقبل الزراعة بنجر السكر والحبوب.

والمركب منخفض السمية جداً للإنسان حيث تصل قيمة الـ LD_{50} على الفئران عن طريق الفم تصل إلى ٣٢٠٠ — ٥٠٠٠ مجم/كجم للملح الصوديومى إلا أنه يسبب تهيجات جلدية وكذلك تهيجات للعين.

٢-دالابون Dalapon بلسفلبون (Basfapon, Radapon, Dowpon-s Ded-Weed)

ورمزه كالآتى:

HCl O
H-C-C-C-OH
HCl

2, 2-Dichloropropionic acid

ووزنه الجزيئى: 143.0

والدالابون يستعمل أساساً لمقاومة الحشائش النجيلية وأيضاً مقاومة بعض الحشائش عريضة الأوراق. ورش الدالابون على أوراق النجيليات المعمرة فى بعض أنواع المحاصيل أو فى الأراضى غير المنزوعة. وقد وجد أن فعالية الدالابون كمبيد حشائش تختلف بدرجة كبيرة بين النجيليات المعمرة وبعضها.

والمادة الفعالة سائل عديم اللون يغلى عند جرة ١٨٥ – ١٩٠°م والملح الصوديومى بودرة هيجروسكوبية تنصهر عند ١٦٦,٥°م وذوبانها جيداً فى الماء ٩٠٠ جم/كجم والمركب معرض للتحلل المائى Hydrolysis وهذا يستدعى تحضير مخفف المادة قبل الاستخدام مباشرة للحصول على أقصى كفاءة من المادة.

ووجد أن المبيد يمتص بواسطة الأوراق عنها بواسطة الجذور ووجد أنه ينتقل منهما إلى كل أجزاء النبات ويتأثر معدل امتصاص وانتقال الدالابون داخل النباتات بعدد من العوامل منها عمر النبات ونوع المادة الفعالة سطحياً المستخدمة فى تجهيزه ودرجة الحرارة وشدة الإضاءة والرطوبة النسبية.

وقد نلاحظ أن كلام من TCA والدلايون ثابتين بدرجة معقولة داخل النباتات الراقية والحيوانات إلا أنهما عرضة للتحطم السريع فى التربة وأشار عدد كبير من العلماء إلى أن الدلايون وحامض ثالث كلوروخليك يقومان يقومان بترسيب البروتينات وعلى ذلك فقد يتدخلا فى العمل الفسيولوجى للخلية عن هذا الطريق.

خامساً: مجموعة مبيدات اليوريا العضوية Urea Derivatives:

وجد أن أكثر الجزيئات نشاطاً من أفراد هذه المجموعة كمبيدات حشائش هى ما يتوافر فيه التركيب الكيميائى N-aryl-N`,N` dialkyl ureas حيث

يحتوى على أصل حلقى aromatic radical الفينيـل phenyl والـذى نسـتبدل فيه على الأكثـر ذرتـى هيـدروجين وان عـدد ذرات الكربـون علـى الشـق الألكيلـى alkyl لا تزيد عن خمس ذرات الأفـان نشـاط هـذه المجموعـة كمبيـدات حشـائش يتحدد أو يتناقص.

$$Ar \quad -\overset{H}{\overset{|}{N}} - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - N\begin{matrix} \diagup R_1 \\ \diagdown R_2 \end{matrix}$$

حيث : R1 عبارة عن مجموعة ميثيل CH_3 أو OCH_3

R2 عبارة عن CH_3, OCH_3, H

Ar عبارة عن فينيل أو كلوورفينيل أو بروموفينيل.

ولقد تم التوصل إلى هذه الاستبدالات بعد اختبار عدد كبير من مشتقات اليوريا الاستبدالية وكأن أول مشتقات اليوريا التى استعملت كمبيدات حشـائش هو ثـانى كلـورال يوريـا Dichloral Urea (DCU) والـذى نصح باسـتعماله كمبيد قبل الانبثاق للحشائش النجيليـة ولـه سميـة اختياريـة (تخصـص) علـى حشائش بعض المحاصيل عريضة الأوراق.

إلا أن معظم مبيدات الحشائش من مجموعة اليوريـا غـير اختياريـة نسـبياً وغالباً ما تطبق على التربة على الرغم مـن أن بعضـها يطبـق علـى الأوراق وتأثيرهـا على الأوراق يزداد بإضافة مادة نشطة سطحياً او زيوت ليس لها سمية نباتية.

وبصفة عامة يمكن القـول أن مبيـدات الحشـائش مـن مشـتقات اليوريـا تمتص بواسطة الجذور وتحدث تأثيرها القاتل على أنجسـة الأوراق وتنتقـل مـع

تيار ماء النتح من الجذور إلى الأوراق. ويحدث التأثير السام عن طريق وقف التمثيل الضوئي وهذا يؤدى بدوره إلى موت النباتات.

ومجموعة مبيدات اليوريا العطرية منتشرة الاستعمال فى عدد كبير من المحاصيل الزراعية الهامة فى مصر مقاومة الحشائش عريضة الأوراق وأيضاً لمقاومة الحشائش الحولية النجيلية. ومن أفراد هذه المجموعة فلويتيرون (كوتوران) الشائع الاستعمال فى القطن، ميتوبروميورون (باتوران) لمقاومة الحشائش البطاطس، ولينورين (لوروكس أو أفالون) لمقاومة حشائش فول الصويا والفول البلدى والرومى، ونوريورون (نوريا أو هربنا) لمقاومة حشائش القطن وحدائق الفاكهة، وديورون (كارمكس) لمقاومة حشائش الموالح.

وفيما يلى مناقشة لبعض الأفراد الهامة الشائعة الاستعمال على مستوى اقتصادى واسع:

١- فلوميتيورون Fluometuron، كورتوران Cotoran، أولانكس Lanex:

ورمزه كالآتى:

ووزنه الجزيئى 232.2.

$$CF_3-C_6H_4-NH-CO-N(CH_3)_2$$

1:1-Dimethyl-3-(α, α, α-trifluere-m-tolyl) urea

المادة النقية عبارة عن بللورات عديمة اللون درجة انصهارها ١٦٣-١٦٤,٥°م والمادة تذوب فى الماء بمقدار ١٠٥ مجم/لتر.

ويستعمل الفلوميثيورون لمقاومة الحشائش الحولية النجيلية وبعض الحشائش عريضة الأوراق في القطن وفى قصب السكر ويطبق قبل الانبثاق pre-emg كما يمكن استعماله بعد الانبثاق بشرط التوجيه الجيد لمحلول الرش بين الخطوط ويمتص الفلوميثيورن كغيره من مشتقات اليوريا عن طريق الجذور ولو أن له تأثيراً على المجموع الخضرى.

والمادة تعتبر غير سامة للثدييات حيث قيمة الـ LD_{50} على الفئران عن طريق الفم ٨٠٠٠ مجم/كجم.

وغالباً ما ينصح باستخدام الفوميتيورون خلطاً مع واحد من مبيدات النيترو أنيلين لمقاومة الحشائش الشتوية والصيفية معاً فى زراعات القطن ولتوسيع مجال عمله على الحشائش.

٢- ميتوبروميورون Metobromuron (بلتورلن Patoran):

ورمزه كالآتى:

وورنه الجزيئى: 259.1

$$Br-C_6H_4-NH-CO-N(OCH_3)(CH_3)$$

3-(P-Bromophenyl-)-1-methexy-1-1methyl urea

والمادة الفعالة بودرة بللورية تنصهر عند ٩٥,٥ – ٩٦,٠°م ويذوب فى الماء ٢٣٠ مجم/لتر ويذوب فى المذيبات القطبية.

ويستعمل الميثوبرونيورون كمبيد قبل الانبثاق pre-emg لمقاومة الحشائش النجيلية الحولية والحشائش عريضة الأوراق في محصول البطاطس وهو كغيره من المبيدات المشتقة من اليوريا يمتص عن طرقي الجذور وقليلاً عن طريق الأوراق يوصى باستعماله قبل الانبثاق فى محصول الفول السودانى أيضاً.

٣- لنيورون Linuron لوروكس Lorox:

ورمزه كالآتى:

ووزنه الجزيئى : 249.1

3-(3:4-Dichlorophenyl-)1-methoxy-1-methyl urea

والمادة النقية بللورات عديمة اللون تنصهر عند درجة ٩٣ – ٩٤°م وتذوب فى الماء بمعدل ٨١ مجم/لتر ويذوب فى الأسيتون ومتوسط الذوبان فى الكحول واليود وكاريون العطرية.

ويطبق لينورون على التربة لمقاومة بادرات الحشائش الحولية وهو يمتص أساساً عن طريق الجذور ويتسعمل قبل الانبثاق Pre-emg وله فعالية محدودة كمبيد بالملامسة على الأوراق.

ويستعمل كمبيد قبل الانبثاق فى محاصيل الذرة والجزر – البطاطس – فول الصويا – وغيرها من المحاصيل – كما يمكن استعماله كمبيد بعد الانبثاق فى نفس المحاصيل المذكورة.

٤- مونولنيورون Monolinuron (أريزين Aresin):

ورمزه كالآتى:

وورنه الجزيئى: 214.6

3-(4-chlorophenyl-)-1-methoxy-1-methyl urea

والمادة النقية بللورات عديمة اللون تنصهر عند ٨٠-٨٣°م وله قابلية للذوبان فى الماء فيذوب ٧٣٥/لتر.

وهو مبيد حشائش فعال كمبيد قبل الانبثاق وأيضاً كمبيد عبد الانبثاق ويستعمل فى محاصيل الأسبرجس - اللوبيا - الفول - المحاصيل النجيلية - العنب - البطاطس والمبيد من المبيدات القليلة السمية على الثدييات حيث تصل الـ LD_{50} على الفئران عن طريق الفم ٢١٠٠ مجم/كجم.

ويخلط المونولنيورون مع اللنيورون ويباع تجارياً أفالون س (Afalon S) ويستعمل كمبيد قبل الانبثاق (بعد الزراعة وقبل الرى) فى محاصيل فول الصويا - والفول البلدى والرومى واللوبيا وغيرها من المحاصيل.

٥- مونيورون Monuron (تيلفار Telvar):

ورمزه كالآتى:

وورنه الجزيئى : 198.7

3-(4-chlorophenyl) 1:1-dimethyl urea.

والمادة عبارة عن بللورات بيضاء تنصهر عند درجات ١٧٤-١٧٥°م ويذوب فى الماء بمعدل ٢٣٠ مجم/لتر والمركب قليل السمية جداً على الثدييات حيث الـ LD_{50} له على الفئران عن طريق الفم تبلغ ٤٤٨٠ مجم/ كجم.

وهو أول مبيد حشائش يكتشف من مجموعة اليوريا العطرية ويستعمل لمقاومة الحشائش الحولية ولكنه شائع الاستخدام فى الأراضى غير المزروعة ويخلطه مع ثالث كلوروخليك TCA ويستخدم كمبيد غري اختيارى فى المساحات غير المنزرعة ويسوق الخليط تجارياً تحت اسم يورروكس Urox.

٦-ديورون diuron كارمكس Karmex أو مارمر Marmer:

ورمزه كالآتى:

ووزنه الجزيئى: 233.1

3-(3:4-Dichlorophenyl)-1:1-dimethyl urea.

والمادة النقية بللورات صلبة عديمة الرائحة تنصهر عند ١٥٨ – ١٥٩°م وذوبانه ضعيف فىالماء حيث يبلغ ٤٢ مجم/لتر.

ويستخدم المركب فى عديد من المحاصيل وفى الأراضى غير المستغلة زراعياً ويستخدم لمقاومة الحشائش الحولية النجيلية وعريضة الأوراق قبل الانبثاق فى محاصيل مختلفة منها القطن – الذرة – العنب – القصب – أشجار الموالح والفاكهة متساقطة الأوراق. والمركب يخلط مع العديد من مبيدات الحشائش الأخرى وبعض المواد الفعالة سطحياً surfactants.

٧- كلوروبروميورون Chlorbromuror، ملوران Maloran أو بروميكس Bromex:

ورمزه كالآتى:

ووزنه الجزيئى: 293.6

Br–C₆H₃(Cl)–N(H)–C(=O)–N(OCH₃)(OCH₃)

والمادة النقية بللورات عديمة اللون أو صفراء ليس لها رائحة تنصهر عند درجة ٩٧°م وتذوب بقلة فى الماء ٥٠ مجم/لتر.

والمركب يستعمل أساساً لمقاومة حشائش فول الصويا والبطاطس كمبيد حشائش قبل الانبثاق لمقاومة الحشائش الحولية النجيلية وعريضة الأوراق.

٨- كلوروكسيورون Chloroxuron تينوران Tenoran أو نوركس Nroex:

ورمزه كالآتى:

ووزنه الجزيئى 290.7.

Cl–C₆H₄–O–C₆H₄–N(H)–C(=O)–N(CH₃)(CH₃)

3-[4-(4-chlorophenoxy)phenyl]-1:1 dimethyl urea

المادة النقية بودرة عديمة اللون تنصهر عند درجة ١٥١-١٥٢°م والمادة ضعيفة الذوبان جداً فى الماء حيث تصل إلى ٤ مجم/لتر وسميته للثدييات منخفضة حيث الـ LD_{50} للفئران عن طريق الفم ٣٠٠٠ مجم/كجم والمركب يستعمل أساساً لمكافحة الحشائش الحولية النجيلية وعريضة الأوراق فى الجزر والبصل وفول الصويا والفراولة وغيرها من محاصيل اخضر ويطبق بعد الانبثاق.

٩- بوتيورون Buturon (إيتابور Etapur)

ورمزه كالآتى:

وورنه الجزيئى: 236.7

Cl-C6H4-NH-CO-N(CH3)-CH(CH3)-C≡CH

3-(4-chloroptenyl)-1-methyl-1-1(1-methyl-2- propymyl) urea

والمادة النقية صلبة عديمة اللون تنصهر عند ١٤٥-١٤٦°م وضعيفة الذوبان فى الماء ٣٠ مجم/لتر وسميته منخفضة للثدييات حيث تصل ٣٠٠ مجم/كجم.

ويستعمل كمبيد حشائش قبل وبعد الانبثاق ويقترح استعماله فى المحاصيل النجيلية والذرة.

١٠- نوريا Nrea هربان Herban، نوريورون Noruron:

ورمزه كالآتى:

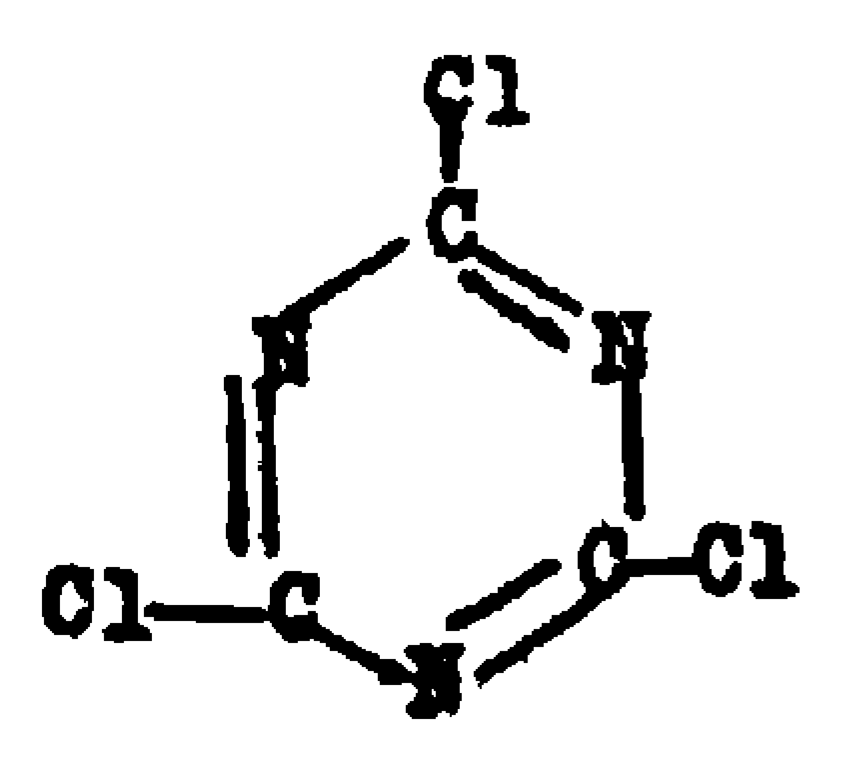
وورنه الجزيئى:

3-(Hexohydro-4:7-methanoindan-5-yl)-1:1-dimethyl urea

والمادة النقية بللورات بيضاء تنصهر عند ١٦٨ – ١٦٩°م وتـذوب بقلـة في الماء ١٥٠مجم / لـتر وسميتهـا للثـدييات منخفضـة حيـث الــ LD_{50} علـى الفئران عن طريق الفم ٢٠٠٠ مجم/كجم. وينتشـر اسـتخدامه فـى حقـول القطـن وقصب السكر والذرة وفول الصويا ويستعمل قبل الانبثاق – ويمـتص عـن طريـق الجذور – ويخلط المركب بمبيدات حشائش أخرى لتوسيع مـدى تـأثير المركـب وكذلك يمكن استعمال تحت أشجار الموالح. إلا أن المركب أوقف استخدامه.

سادساً: مجموعة مبيدات الترايازين Triazine:

تتكون مجموعة الترايازين من حلقـة عطريـة مختلطـة Heterocyclic معظم مشتقات الترايزين مشتقة مـن مركـب Cyanuric Chloride باسـتبدال ذرات الكلور بمجاميع مختلفة.



Cyamuric chloride

وتقسم مشتقات1,3,5-Triazine إلى أربعة مجموعات رئيسـية حسـب الاستبدال الأساسي كن ذرات الكلور.

المجموعة الأولى	المجموعة الثانية	المجموعة الثالثة	المجموعة الرابعة
Chlorotriazines	Methoxytriazines	Methyl thiotriazines	azidotriazines

وكل مجموعة من هذه المجموعات يقع تحتها العديد من المركبات المستخدمة تطبيقياً على نطاق واسع فمبيدات الترايازين تستعمل كمبيدات حشائش اختيارية فى عدد من المحاصيل كما تستعمل كمبيدات عامة وينتشر استخدامها كمبيدات اختيارية فى حقول الذرة.

وتعمل مبيدات الترايازين أساساً على إيقاف عملية التمثيل الضوئى وبالتالى يتوقف نمو النباتات التى تعامل بها وكذلك تعمل على قفل الثغور التنفسية.

ويستخدم عدد غير قليل من مبيدات الترايازين اقتصادياً لمقاومة حشائش العديد من المحصايل وسنبدأ بدراسة مركبات كل مجموعة من المجاميع الأربعة السابق ذكرها واستخداماته.

المجموعة الأولى Chlorotriazines

١- أترازين Atrazine جيسابريم Gesaprim – ألتريكس AAtrex:

ورمزه كالآتى:

ووزنه الجزيئى: 215.7

2-Chloro-4-(ethylamino)-6-(isopropylamino)-s-triazine

والمادة الصلبة بللورات عديمة اللون والرائحة تنصهر عند ١٧٥°م وتذوب بقلة فى الماء ٢٨ مجم/لتر وسمية منخفضة للثدييات LD_{50} = ٣٠٨٠ مجم/كجم للفدان.

وهو شائع الاستخدام لمقاومة الحشائش الحولية النجيلية وكذلك الحشائش عريضة الأوراق فى محاصيل الذرة والقصب وأشجار الفاكهة. ويستعمل بفاعلية قبل الانبثاق ولزيادة كفاءة الأتزازين يخلط مع أحد مبيدات ثانى نيترو أنيلين وهو دوال Dual تحت اسم بريمكستر Primextral أو بريماجران Primagran وذلك لاستعماله فى مقاومة حشائش الذرة الحولية النجيلية منها وعريضة الأوراق.

٢- سيمازين Simazine جيساتوب Gesatop برنسيب Princep، بريماتول س Primatol S:

ورمزه كالآتى:

ووزنه الجزيئى: 201.7

2-chloro-4:6 bis (ethylamino)-s-triazine

والمادة النقية بللورات تنصهر عند درجة ٢٢٥-٢٢٧°م ويذوب بقلة فى الماء ٥ مجم/لتر وسميته منخفضة جداً للثدييات LD_{50} الفئران ٥٠٠٠ مجم/كجم.

وانتشر استخدام هذا المركب على نطاق واسع خصوصاً لمقاومة حشائش الذرة ألا أن الأترازين حل محله ويستخدم كمبيد قبل الانبثاق لمقاومة الحشائش الحولية النجيلية وعريضة الأوراق فى الذرة ويتسخدم على المحاصيل التالية البرسيم المستديم – الخرشوف – الأسبرجس – الذرة – قصب السكر وحدائق الفاكهة.

٣- بروبازين Propazine ميلو جارد Milogard وجيساميل Gesamil:

ورمزه كالآتى:

ووزنه الجزيئى: 230.0

2-chloro 4:6-bis (isopropylamino)-s-triazine

والمادة الفعالة بللورات بيضاء تنصهر عند ٢١٢ – ٢١٤°م ويذوب بقلة في الماء ٨,٦ مجم/لتر. والمادة أيضاً منخفضة التأثير السام على الثدييات LD_{50} = ٥٠٠٠ مجم/كجم على الفئران والمركب شائع الاستعمال لمقاومة الحشائش الحولية النجيلية وعريضة الأوراق فى الذرة ويمكن تطبيقه أما قبل الزراعة أو بعد الزراعة – ألا أن تطبيقه فى الحالتين يجب أن يكون قل الانبثاق.

٤- سيانزين Ynazine بلادكس Bladex:

ورمزه كالآتى:

وورنه الجزيئى: 240.7

Cl
Bladex
N N
H H CH3
N N C–C≡N
H5C2 CH3

2-[(4-chloro-6-(ethylamino)-s-triazine-2-yl) amino]
-2- methyl propinoitrile).

والمادة الفعالة بللورات عديمة اللون ينصهر عند ١٦٦,٥ – ١٦٧°م ويذوب فى الماء بمعدل ١٧١ مجم/لتر وله سمية على الثدييات LD_{50} = ٣٥٠ مجم/كجم والمركب يستعمل فى مقاومة الحشائش الحولية النجيلية وذات الفلقتين فى حقول الذرة وعادة يستعمل كمبيد قبل الانبثاق ويستخدم بنجاح فى مقاومة حشائش القطن وهذا المبيد سام لذا يلزم تطبيقه بدرجة عالية من الحذر والحرص.

٥- سيبرازين Cyprazine، أوتفوكس Outfox:

ورمزه كالآتى: وورنه الجزيئى: 227.7

2-chloro-4-(isopropylamino)-6-(cyclopropylamino)-3-triazine

والمركب أوقف استخدامه لسميته الزائدة وقيمة الـ LD_{50} = ١٢٠ مجم/كجم وهو مبيد حديث نسبياً يستعمل كمبيد حشائش بعد الانبثاق فى حقول الذرة لمقاومة الحشائش الحولية النجيلية وعريضة الأوراق ويعمل أيضاً على البادرات النشطة للحشائش بعد الانبثاق.

المجموعة الثانية Methoxytriazines:

١- بروميتون Prometon بريمتول:

ورمزه كالآتى:

وورنه الجزيئى: 225.3

2:4-bis(iso-propylamino)-6-methoxy-s-triazine

والمادة عبارة عن بودرة عديمة اللون ويذوب جيداً فى الماء ٦٢٠ مجم/لتر وسميته للثدييات منخفضة الـ LD_{50} = ٣٠٠٠ مجم/كجم للفئران. وهو مبيد حشائش غير اختيارى يستعمل قبل – وبعد الانبثاق لمقاومة الحشائش الحولية وبعض الحشائش المعمرة فى الأراضى غير المستعملة زراعياً وعندما يخلط ببعض مبيدات الحشائش فإن مدى تأثيره يتسع بينما عندما يخلط مع خامس كلوروفينول أو مع زيت الديزل فإن فعاليته كمبيد حشائش بالملامسة على الأوراق تتضاعف.

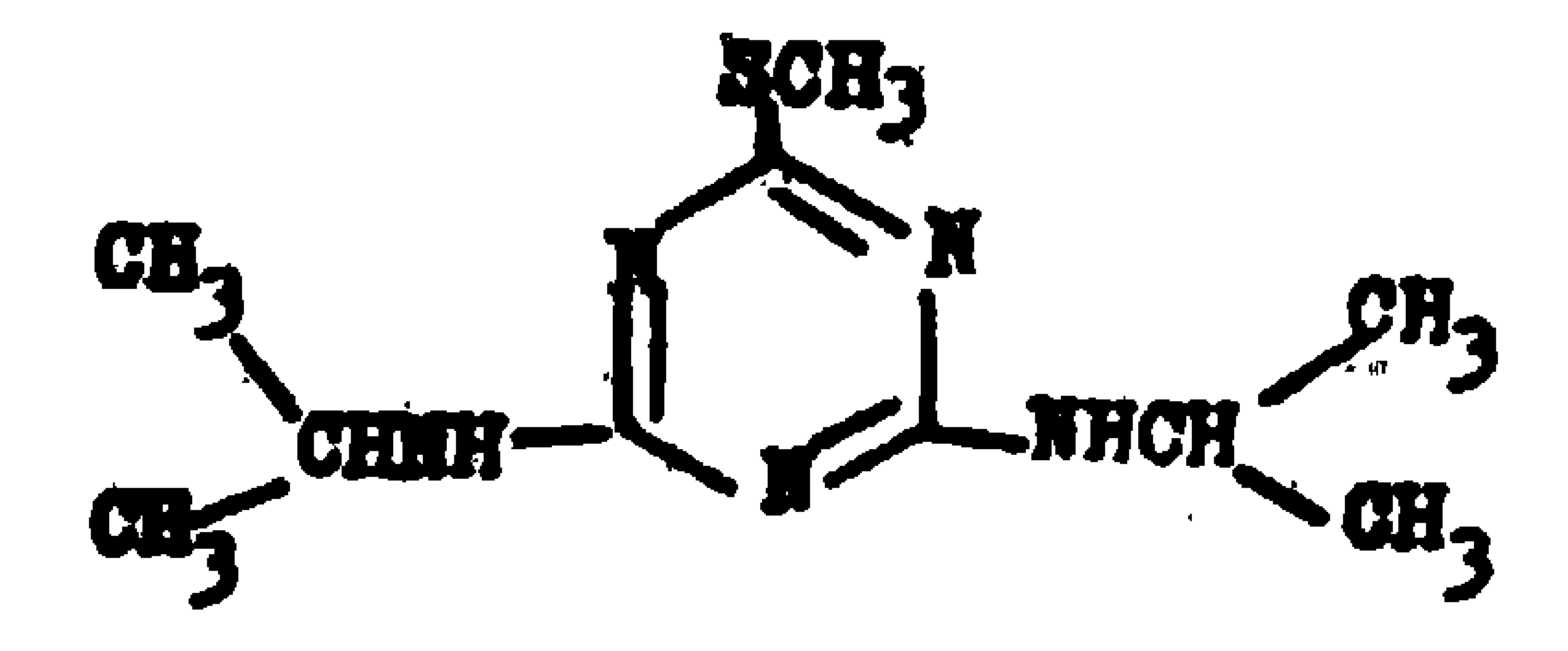
المجموعة الثالثة Methylthiotriazines

وهذه المجموعة تشتمل على مبيدات البروميترين – بترميوترين – ميترميوزين :

١– بروميترين Prometryn، جيسا جارد Gesagard كابرول Caparol:

ورمزه كالآتى:

وورنه الجزيئى: 241.4



2:4-bis(iso Propylamino)-6-(methylthio)-s-triazine

والمادة بللورات بيضاء تنصهر عند ١١٨–١٢٠°م وتذوب بقلة فى الماء ودرجة سميته للثدييات منخفضة LD_{50} = ٣٧٥٠ مجم/كجم على الفئران.

والمادة تستخدم كمبيد حشائش اختيارى لمقاومة الحشائش الحولية فى القطن فيستعمل قبل الزراعة أو قبل الانبثاق ويخلط مع أرسونات الصوديوم لزيادة فعالية المركب على حشيشة السعد.

٢- تيربيوترين Terbutryn أجران Igran بريبان Prebane:

2-(tert, Butylamino)-4-(ethylamino)-6-(mthylthio)-s-triazine.

والمادة الفعالة بودر أبيض ينصه عند درجة ١٠٤ – ١٠٥°م يذوب بقلة فى الماء ٥٨ مجم/لت وتأثيره السام علـى الثدييات منخفض حيث تصل الـ LD_{50} إلى ٣٠٠٠ مجم/كجم على الفئران.

والمبيد حشائشى اختيارى يستعمل فى مقاومة الحشائش الحولية النجيلية والعريضة الأوراق فى القمح والشعير كما يمكن استعماله فى الذرة السورجم ويستعمل أما قبل الانبثاق أو بعد الانبثاق.

٣- ميتريبيوزين Metribuzin (سنكور Sencor وليكسون Lexone):

ورمزه كالآتى: وورنه الجزيئى: 214.3

4-amino-6-tetra-butyl-3-(methyl thio-s-triazine 5(4H) one.

والمادة بللورات عديمة اللون ودرجة انصهارها ١٢٥,٥ ١٢٦,٥°م ودرجة ذوبانه في الماء ١,٢ جم/لتر والمادة سميتها للثدييات منخفضة حيث تبلغ الـ LD_{50} = ٢٢٠٠ مجم/كجم.

والمركب من المركبات الحديثة نسبياً وأظهر نجاحاً كبيراً فى مقاومة الحشائش الحولية النجيلية وذات الفلقتين فى فول الصويا والطماطم والبطاطس والفول البلدى. كما اظهر كفاءة عالية فى مقاومة الحشائش المعمرة فى القصب.

٤- اميترين Ametryn جيسابكس Gesapax أو أفيك Evik:

ورمزه كالآتي:

ووزنه الجزيئى: 227.3

$S-CH_3$ ، H_5C_2N ، $NCH(CH_3)_2$

2-Methylthio-4-iso-propylamino-6-ethylamino-s-triazine

والمادة بودر عديم اللون ينصهر عند درجة ٨٤ – ٨٦°م وذائبيته تبلغ ١٨٥جم/لتر ودرجة سميته للثدييات منخفضة حيث تبلغ ١١١٠ مجم/كجم.

والمركب مبيد اختيارى لمقاومة الحشائش الحولية النجيلية وعريضة الأوراق في قصب السكر والموز ويكون أكثر فعالية عندما يطبق قبل الانبثاق لمقاومة النجيليات الحولية كما أن له فعالية كمبيد بعد الانبثاق وعلى هذا يمكن رشه بعد الانبثاق على الحشائش ويستعمل المركب فى مقاومة الحشائش المائية الطافية والجوفية فيرش على باسنت الماء (ورد النيل) وعلى الحلفا والحجنة.

سابعاً: مجموعة مبيدات الأميدات Amides Herbicides:

نظراً لأن هذه المجموعة تشتمل على عدد كبير من المبيدات التى تتباين فيها المجموعات الكيماوية المرتبطة على أصل الأميد وكذلك لاختلاف نشاطاتها وتأثيرها فستأخذ كل مبيد منها على حدة إلا أنه فى الغالب فإن المبيدات التابعة لهذه المجموعة تستعمل كمبيدات اختيارية فى عدد كبير من المحاصيل ومعظمها تعمل كمبيدات قبل الانبثاق.

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N\begin{cases} R_2 \\ R_3 \end{cases}$$

١- كلوروداى آلايل اسيتاميد Chloro Diallyl Acetamide (CDAA):

(وكذلك يسمى راندوكس Randox)

ورمزه كالآتى:

ووزنه الجزيئى: 173.6

$$Cl-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N\begin{cases} CH_2.CH{=}CH_2 \\ CH_2.CH{=}CH_2 \end{cases}$$

N:N-Diallyl-2-2chloroacetamide

والمادة النقية زيت غامق يغلى عند درجة ٧٤°م ويذوب فى الماء بمعدل ٤ جم/لتر سميته للثدييات متوسطة حيث تبلغ الـ LD_{50} = ٧٠٠ مجم / كجم على الفئران.

ويستعمل المبيد قبل الانبثاق أو خلطاً مع التربة لمقاومة عدد من الحشائش الحولية النجيلية وعريضة الأوراق فى محاصيل الذرة – فول الصويا

وعدد من محاصيل الخضر ويخلط مع كلوروبنزايل كلوريد لتوسيع مدى فعالية خصوصاً على الحشائش عريضة الأوراق ويسمى الخليط randox.T راندوكس ت. والمركب يؤدى دوره عن طريق تثبيط النمو ويمتص بسرعة بواسطة الجذور ثم يسرى إلى أعلى النبات كما أنه من الممكن امتصاصه بواسطة البذور النامية.

٢- بروبانيل Propanil ستام ف ٣٤ Stam F34 روجو Rouge أو بروبانيكس Propanex بروبجوب Prop-Job:

ورمزه كالآتي: وزنه الجزيئى: 218.1

$$CH_3 \cdot CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{H}{|}}{N}-C_6H_3Cl_2$$

3: 4-Dichloro propionanilide

والمادة بللورات بيضاء تنصهر عند ٩٢-٩٣°م ويذو فى الماء بمقدار ٢٢٥ مجم/لتر وسميته منخفضة على الثدييات حيث الـ LD_{50} = ١٤٠٠ مجم/ كجم.

ويستعمل المركب بعد الانبثاق لمقاومة حشائش الأرز سواء بدار أو شتل وهو يقاوم أساساً الدينبة وعدد آخر محدود من الحشائش النجيلية وعريضة الأوراق ووقت الرش هام جداً وهو مبيد بالملامسة وتأثيره على المجموع الخضرى ويثبط نمو عدداً كبيراً من النباتات الحساسة له ويجب أن يراعى عدم استعمال البروبانيل على نباتات أرز سبق رشها بمبيدات حشرية تابعة للفسفورية العضوية أو الكرباماتية.

٣- برونامید Pronamide کیرب Kerb:

ورمزه كالآتى:　　　　وزنه الجزيئى: 256.1

3:5-Dichloro-N-(1: 1-dimethyl-2-propynyl)benzamide

والمادة النقية مادة صلبة عديمة اللون تنصهر عند ١٥٥ – ١٥٦°م وهو شحيح الذوبان فى الماء حيث يذوب ١٥ مجم/لتر وسميته تقريباً منعدمة على الثدييات حيث تصل الـ LD_{50} = ٨٣٥٠ مجم/ كجم على الفئران.

ويستعمل المركب لمقاومة الحشائش الحولية والنجيلية وعريضة الأوراق فى بعض المحاصيل ذات البذرة الصغيرة.

٤- بروبكلور Propachlor (رامرود Ramrod بكستون Bexton):

ورمزه كالآتى:

وزنه الجزيئى: 211.7

2-chloro-N-iso-propylacetanilide

بللورات حمراء تنصهر عند درجة ٦٧-٧٦°م يذوب فى الماء ٧٠٠ مجم/ لتر ويذوب فى المذيبات العضوية وسميته معتدلة للثدييات حيث الـ LD_{50} = ١٠٥٦ مجم/كجم على الفئران.

ويستعمل البروباكلور كمبيد قبل الانبثاق لمقاومة كثير من الحشائش الحولية فى الذرة والقطن وفول الصويا ويمكن استعماله كمبيد حشائش بعد الانبثاق فى الذرة بمجرد انبثاقه فوق سطح التربة. والمركب يمتص بواسطة الجذور ويقوم بتثبيط تخليق البروتينات حيوياً داخل النباتات.

٥- ألاكلور Alachlor لاسو Lasso:

ورمزه كالآتى: وورنه الجزيئى: 269.5

CH_3-CH_2
$Cl-CH_2-C(=O)-N$ CH_2CH_3
CH_2OCH_3

2-chloro-2,6-diethyl-N-mehoxyme thylacet-anilide

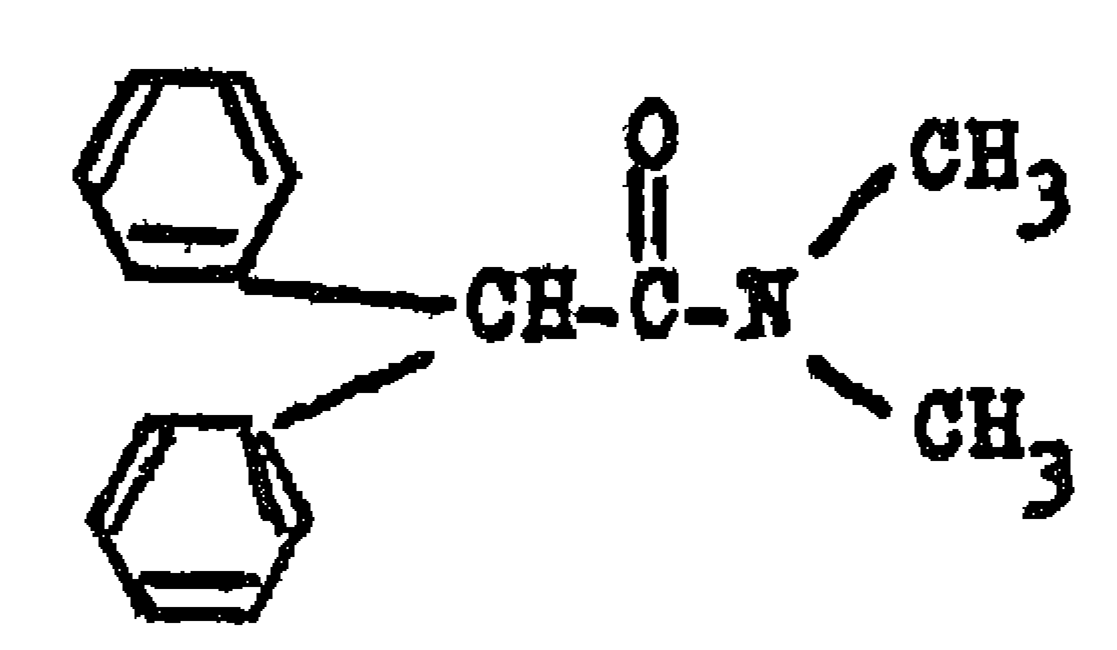
والمادة النقية صلبة لونها كريمى تنصهر عند درجة ٣٩,٥ – ٤١,٥°م وتذوب فى الماء بمعدل ٢٤٢ مجم/لتر وتذوب فى المذيبات العضوية وسميته متوسطة للثدييات حيث تبلغ LD_{50} = ٩٣٠ مجم/كجم على الفئران.

ويستعمل ألاكلور كمبيد قبل الانبثاق لمقاومة الحشائش الحولية النجيلية وبعض عريضة الأوراق فى الذرة والفول السودانى وفول الصويا. كما تستعمل

أحياناً قبل الزراعة ويعمل الأكلور على تثبيط نمو السيقان والجذور الحديثة لبادرات الحشائش كما يعمل أيضاً على أضعاف تكوين ونمو الجذور العريضة.

٦- دافينامد Diphenumid أنيد Enide دايميد Dymid:

ورمزه كالآتى: وورزنه الجزيئى: 239.3



N, N-diemthyldiphenylacetamide

والمادة النقية بللورات عديمة اللون تنصهر عند ١٣٤,٥ – ١٣٥,٥°م ويذوب فى الماء بمقدار ٢٦٠ مجم/لتر وسميته للثدييات معتدلة حيث تبلغ الـ LD_{50} = ١٠٥٠ مجم/ كجم على الفئران.

والمركب يستعمل كمبيد حشائش اختيارى لمقاومة الحشائش الحولية النجيلية وعريضة الأوراق فى عدد من المحاصيل الهامة مثل الطماطم – البطاطس – وفول الصويا – الفلفل – القطن – الفول السودانى ويستعمل المبيد قبل الانبثاق وأحياناً يخلط مع التربة قبل الزراعة كما يخلط مع عدد آخر من المبيدات وذلك زيادة مدى الفعالية لأنواع أكبر من الحشائش والمركب يمتص بواسطة الجذور ويثبط تخليل البروتين النووى RNA ويثبط أمتصاص الأيونات الغير عضوية بواسطة الجذور.

٧- نابتالام Naptalam ألانب Alanab:

ورمزه كالآتى: وورنه الجزيئى: 291.3

N-1-Naphthylphthalamic acid

والمادة النقية بللورات تنصهر عند درجة ١٨٥°م ويذوب بمعدل ٢٠٠ مجم/لتر ويوجد نسبة الملح الصوديومى الذى يذولب بمعدل ٣٠٠ مجم/لت والمركب وملحه منخفض السمية على الثدييات ٨٢٠٠ مجم/كجم على الفئران.

والملح الصوديومى للنابتالام يستخدم فى مكافحة حشائش الفرعيات والبطيخ ألا أنه يستعمل مخلوط مع دينوسيب ويسمى المخلوط داياناب Dynap أو أنكراك Ancrack أوكلين كروب Klean-Krop ويستعمل بنجاح كمبيد قبل الانبثاق لمقاومة الحشائش الحولية عريضة الأوراق والنجيلية فى الفول السودانى وفول الصويا ويستخدم لخف أزهار الخوخ لعمله كأحد منظمات النمو. وطريقة التأثير الحيوى للنابتالام هى طريقة فريدة إذ أنه يسبب فقد البادرات المعاملة به لقدرتها على الانتهاء الموجب نحو الجاذبية الأرضية والتالى تفشل البادرة فى تثبيت نفسها فى التربة وكذلك يعمل على تثبيط أنبات البذور.

٨- نابروبامید Napropamide ديفرينول Devrinol:

ورمزه كالآتى: وورنه الجزيئى: 271.4

N,N-diethyl-2-(1-naphthyloxy) propion amide

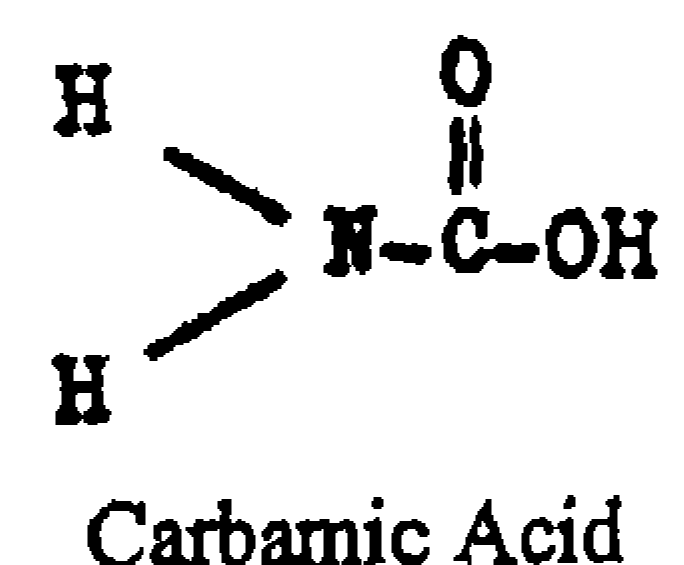
والمادة النقية بللورات عديمة اللون تنصهر عند درجة ٧٥°م وهو شحيح الذوبان في الماء ٧٣ مجم/لتر وسميته منخفضة جداً على الثدييات حيث الـ LD_{50} = أكبر من ٥٠٠٠ مجم/ كجم للفئران.

ويستعمل كمبيد حشائش قبل الانبثاق وقد يخلط مع التربة المقاومة معظم الحشائش الحولية النجيلية وكثير من الحشائش عريضة الأوراق في حدائق الأشجار متساقطة الأوراق مثل اللوز والخوخ والتفاح وكذلك أشجا الموالح. كما يمكن استعماله في مقاومة حشائش الأشجار المزروعة حديثاً وأيضاً في الحدائق المعمرة. كما يمكن استعماله لمقاومة حشائش العنب وفى الطماطم ويقوم المركب بتثبيط نمو الجذور للحشائش النجيلية وهو يمتص بواسطة الجذور.

ثامناً: مجموعة مبيدات الكربامات Carbamates:

تعمل مشتقات هذه المجموعة كمبيدات حشائش ومبيدات حشرية ونيماتودية ويفضل استخدام هذه المجموعة من المبيدات نظراً لتميزها بعديد من المميزات منها قابليتها للتحطم في النبات والأرض وكذلك انعدام تأثير متبقياتها تقريباً وانخفاض سميتها للثدييات.

وأصل هذه المجموعة هو حامض الكرباميك والذى يتماثل مع الأحماض الأمينية في تركيبه.



Carbamic Acid

وهذا الذى يجعله يتداخل مع معظم العمليات الحيوية داخل الخلية الحية. ومبيدات هذه المجموعة عبارة عن استرات لهذا الحامض.

$$\begin{array}{l} H \\ \quad \searrow \\ \quad\quad N-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-R_2 \\ \quad \nearrow \\ R_1 \end{array}$$

General symbole

ويختلف كل أستر من أفراد هذه المجموعة عن الآخر اختلافاً بينا فى طريقة تأثيره وسلوكه وطريقة تطبيقه وهذا لا يجعلنا نضع أساساً يمكن أن يطلق على أفراد المجموعة لذا استحدث عن كل مركب على حده إلا أن جميع المركبات تشترك فى أن امتصاصها يتم عن طريق الجذور وكذلك انخفاض ذائيتها فى الماء.

١- بروفلم Prophum (كيم – هو IPC-Chem-Hoe):

ورمزه كالآتى: وورنه الجزيئى: 179.2

$$C_6H_5-NH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-CH(CH_3)_2$$

Iso-propyl carbanilate

والمادة النقية للوات عديمة اللون تنصهر عند ٨٧ – ٨٧,٦°م ويذو فى الماء بمعدل ٢٥٠ مجم/لت ويذوب فى معظم المذيبات العضوية وسميته منخفضة للثدييات LD_{50} = ٥٠٠٠ مجم/كجم على الفئران.

ويستعمل البروفام أساساً كمبيد حشائش قبل الانبثاق لمقاومة الحشائش الحولية النجيلية كما يقاوم عدد قليل من الحشائش الحولية عريضة الأوراق. كما يمكن استعماله قبل الزراعة أو بعد الانبثاق في بعض المحاصيل ويستعمل البروفام لمقاومة حشائش البرسيم المعمر – الكتان وعدس وخس والسبانخ وبنجر السكر وغيرها من الماحصيل ويمتص البروفام بواسطة الجذور وقليل منه بواسطة الأوراق والمركب يتعرض للتحكم السريع كيماوياً وحيوياً في التربة وطول مدة بقاؤه فعالاً فيها لا يتعدى أربعة أسابيع.

٢– كلوربروفلم (فيورلون Chloro-IPC & IPC & Furloo):

ورمزه كالآتي:

ووزنه الجزيئي: 213.7

$$Cl-C_6H_4-NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH(CH_3)_2$$

Ise-propy 1-m-chloro carbanilate.

والمادة النقية صلبة لها درجة انصهار عند ٤١,٤°م وذوبانه في الماء منخفض ٨٩ مجم/لتر ومنخفض السمية للثدييات الـ LD_{50} = ٥٠٠٠ – ٧٠٠٠ مجم/كجم على الفئران.

ويستعمل كمبيد قبل الانبثاق لمقاومة الحشائش الحولية النجيلية وقليل من الحشائش عريضة الأوراق كما يمكن استعماله كمبيد بعد الانبثاق ويستعمل في البرسيم الحجازى والجزر والفول البلدى والثوم والخس والبصل والفلفل والارز وفول

الصويا والسبانخ وبنجر السكر والطماطم ووجد أن له تأثيراً منظماً لنمو لـذا يسـتخدم في منع أنـات درنـات البطـاطس بعـد الحجـم وينتقـل داخـل النبـات عـن طريـق الامتصاص بالجذر ويقوم بتثبيط تخليق الـ ATP والـ RNA والبروتينات. والمركب أطول بقاءاً في التربة حيث يظل فعلاً لمدة تصل إلى ١-٢ شهر إلا أن المدة يمكن أن تتضاعف بإضافة مادة تقلل من تحطمه البيولوجي في التربة.

٣- فينميد يفام Phenmedipham (بيتنال Betanal):

ورمزه كالآتي:

ووزنه الجزيئي: 300.3

$$CH_3-C_6H_4-NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-C_6H_4-NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_3$$

Methyl 3-(3-methylcarbanilayloxy) carbanilste

المادة النقية بللورات عديمة اللون تنصهر عنـد ١٤٣ – ١٤٤°م ويـذوب بقلة في الماء ٤,٧مجم/لتر ويذوب في المذيبات العضوية وسميتـه منخفضـة جـدا للثدييات فيه LD_{50} أكبر من ٨٠٠٠ مجم/كجم ويستعمل الفينميـد يفـام كمبيـد حشائش بعد الانبثاق لمقاومة الحشائش الحولية عريضة الأوراق في حقول بنجـر السكر ويمتص المبيد بواسطة الأوراق ويبدوا أنه ينتقل خـلال اللحـاء ووجـد أنـه يثبط عملية التمثيل الضوئي ومدة بقاؤه في التربة قصيرة لا تتعدى ٢٥ يوماً.

٤- باربان Barban كاربلين Carbyne:

ورمزه كالآتى:

ووزنه الجزيئى: 258.1

$$Cl-C_6H_4-NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2-C\equiv C-CH_2Cl$$

4-chlorobut-2-ynyi-3-chlorocarbanilute

والمادة النقية بللورات تنصهر عند ٧٥ – ٧٦°م ويذو فى الماء بمعدل ١١ مجم/لتر وسميته منخفضة للثدييات حيث LD_{50} = ١٤٠٠ مجم/كجم على الفئران.

ويستعمل المركب كمبيد حشائش بعد الانبثاق لمقاومة الشوفان البصرى وبعض أنواع النجيليات ويمتص الباريان بكمية معقولة بواسطة الأوراق والمبيد يتحطم بسرعة كيماوياً وبيولوجيا فى التربى ولا يستمر لأكثر من شهر فى التربة.

تاسعاً: مجموعة مبيدات الثيوكرباماتThiocarbamates :

وتختلف مبيدات الثيوكرباماتعن المجموعة السابقة (الكربامات) فى احتواء الأستر على ذرة أو ذرتين من الكريت مستبدلة مكان ذرة الأكسجين فى حامض الكرباميك وتمتاز أعضاء هذه المجموعة بأن لها درجة من التطاير وهذا يستوجب الحرص فى خلطها مع التربة ومن مركبات هذه المجموعة.

١- بيوتيليت Butylate سوتان Sutan:

ورمزه كالآتى: ووزنه الجزيئى: 217.4

$$[(CH_3)_2CH-CH_2]_2N-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-S-CH_2-CH_3$$

S-ethyl di-isobutyl (thiocarbamate)

والمادة سائل رائق يغلى على درجة ١٣٠°م ويذوب فى الماء بمعدل ٤٦ مجم/لتر ويذوب فى المذيبات العضوية وسمية منخفضة للثدييات حيث الـ LD_{50} = ٣٥٠٠ مجم/كجم على الفئران.

ويستعمل البيوتيليت خلطاً مع التربة قبل الزراعة لمقاومة الحشائش الحولية خصوصاً النجيلية فى حقول الذرة وله تأثير لا بأس به فى مقاومة السعد ويمتص بواسطة الجذور وكذلك الأوراق ومدة بقاؤه فى التربة تتراوح بين ١-٣ شهور بعدها ينتهى وجوده.

٢- سيكلويت Cycloate رونيت Roneet ولهكسيل ثيوكاربام Hexylthiocarbam:

ورمزه كالآتى:

ووزنه الجزيئى: 215.4

$$\text{C}_6\text{H}_{11}(\text{CH}_3\text{-CH}_2)\text{N-C(=O)-S-CH}_2\text{-CH}_3$$

S-ethyl-N-cyclohexyl-N-ethylthiocarbamate

والمركب سائل رائق له رائحة عطرية يغلى عند درجة ١٤٥-١٤٦°م ويذوب بقلة فى الماء ٨٥ مجم/لتر ويذو جيداً فى المذيبات العضوية وسميته منخفضة على الثدييات حيث الـ LD_{50} = ٣٦٠٠ مجم/كجم والمبيد متطاير ولهذا يستعمل خلطاً فى التربة قبل الزراعة ويستعمل لمقاومة معظم الحشائش الحولية النجيلية وكذلك عدد من الحشائش عريضة الأوراق وله مقدرة على

مقاومة السعد والحشائش التابعة للعائلة السعدية فى محاصيل بنجر السكر والسبانخ وغيرها ويمتص بواسطة الجذور والأوراق.

٣- ايثايل ثنى البروبايل ثيوكاربمات

(Ethyl dipropyl thicocarbamate) EPTC أيتام Eptam:

ورمزه كالآتى:

وورنه الجزيئى: 189.3

$$\begin{matrix} CH_3-CH_2-CH_2 \searrow \\ \\ CH_3-CH_2-CH_2 \nearrow \end{matrix} N-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-S-CH_2CH_3$$

S-Ethyl-N:N-di-n-propyl thio carbamate

والمادة الفعالة سائل رائق له رائحة عطرية ويغلى عند ١٢٧^{o}م ويذوب فى الماء بمعدل ٣٦٥ مجم/لتر زيذوب وجيداً فى باقى المذيبات العضوية وسميته للثدييات منخفضة حيث الـ LD_{50} له ٣٦٠٠ مجم/كجم على الفئران.

والمبيد ضغطه البخارى عالى ويتطاير بسرعة لذا يخلط جيداً بالتربة فى الطبقة السطحية كما يمكن رشه على سطح التربة او يمزج مع ماء الرى ويستعمل ضد عدد كبير من الحشائش الحولية منها ما هو نجيلى ومنها ما هو عريض الأوراق — كما يقاوم السعد ويتسعمل إلا بتام فى حقول البرسيم المعمر وفى بعض أصناف البقوليات وفى حدائق الموالح (فيما عدا الليمون) وفى القطن والكتان والبطاطس والبنجر وعباد الشمس والبطاطا وغيرها من المحاصيل والمركب يمتص عن طريق الجذور ووجد أنه يدمص على حبيبات التربة ويستمر تأثيره بالتربة لمدة ثلاثة أشهر.

٤ - دايلليت Dialiate أفادكس Avadex:

ورمزه كالآتي:

ووزنه الجزيئي:

$$(CH_3)_2CH-N(CH(CH_3)_2)-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-S-CH_2-\overset{Cl}{\overset{|}{C}}=CH-Cl$$

S-(2:3-Dichloro-alhyl)di-iso-propyl thio-carbamate

والمادة سائل ذو لون فرمزى تغلى على درجة ٩٧°م وتذوب في الماء بمعدل ١٤ مجم/لتر وتذوب في المذيبات العضوية وله تأثير سام متوسط على الثدييات حيث تبلغ قيمة الـ LD_{50} = ٣٩٥ مجم/كجم على الفئران.

ويستعمل المركب أساساً لمقاومة الشوفان البرى فى زراعات بنجر السكر والكتان وكذلك البرسيم الحجازى وفي الشعير والبطاطس وفول الصويا كما يتم تطيقه أما قبل الانبثاق أو خلطاً مع الطبقة السطحية فى التربة قبل الزراعة. ويستمر المركب فعالاً فى التربة لمدة تتراوح من شهر حتى ثلاث شهور.

٥- مولينيت Molinate أوردرام Ordram:

ورمزه كالآتي: ووزنه الجزيئي: 187.3

$$\begin{matrix} CH_2-CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2-CH_2 \end{matrix} \Big> N-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-S-CH_2CH_3$$

S-ethyl azepane-1-carbothioate

والمادة سائل رائق له رائحة عطرية يغلى عند درجة ٢٠٢°م وله قابلية للذوبان في الماء حيث تصل إلى ٨٨٠ مجم/لتر وسميته متوسطة عى الثدييات حيث تبلغ قيمة الـ LD_{50} = ٣٦٩ مجم/كجم على الفئران.

ويستعمل المركب أساساً لمقاومة حشائش الأرز خاصة العجيرة وإلى حد ما الدينية كما يستعمل خلطاً مع التربة قبل الزراعة. وفترة بقاء المركب فعالاً في الأرض لا تتعدى الشهر.

٦- ترايالليت Triallate أفادكس ب Avadex B فار- جو:

ورمزه كالآتي: وونه الجزيئي: 304.7

```
CH3
    >CH
CH3     \          O              Cl
         \         ||            /
          >N - C - S - CH2 - C = C
         /                   |    \
CH3     /                    Cl    Cl
    >CH
CH3
```

S-2,3,3-trichloroallyl di-isopropyl thiocarbamate

والمادة عبارة عن زيت غامق وينصهر عند ١١٧°م ويذوب بقلة جداً في الماء ٤ مجم/لت ويذوب في المذيبات العضوية وسميته منعدمة تقريباً للثدييات حيث الـ LD_{50} = ١٦٧٥ مجم/كجم للفئران.

ويستعمل لمقاومة الشوفان البرى في حقول الشعير والقمح وبعض المحاصيل الأخرى. ويتم خلطه مع التربة أما قبل الزراعة أو بعد الزراعة والمركب يستمر فعالاً لمدة تصل إلى ستة أسابيع.

٧- فيرنوليت Vernolate فيرنلم Vernam:

ورمزه كالآتى:

ووزنه الجزيئى: 203.3

$$\begin{array}{l} CH_3-CH_2-CH_2 \diagdown \\ \qquad\qquad\qquad\qquad N-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-S-CH_2-CH_2-CH_3 \\ CH_3-CH_2-CH_2 \diagup \end{array}$$

S-propyl dipropyldipropyl (thiocarbamate)

والمادة سائل رائق له رائحة عطرية واضحة يغلى على درجة ١٥٠°م ودرجة ذوبانه ٩٠ مجم/لتر وسميته للثدييات منخفضة حيث الـ LD_{50} = ١٥٠٠ مجم/كجم.

ويستعمل فيرفوليت لمقاومة الحشائش الحولية النجيلية وعدد من عريضة الأوراق بالإضافة إلى العجيرة والسعد فى حقول الفول السودانى والبطاطس وفول الصويا، والبطاطا وغيرها ويطبق أساساً خلطاً مع التربة قبل الزراعة أو قبل الانبثاق أو عبد الزراعة أو حتى بعد الانبثاق نباتات المحصول لأنه لا يؤثر على الحشائش المنبثقة قبل عملية الرش.

ومدة بقاؤه فى التربة لا تتعدى ثلاثة أشهر ويمتص بواسطة جذور النباتات.

٨- ميثام – صوديوم Metham-Sodium (فابام Vapam):

ورمزه كالآتى:

ووزنه الجزيئى: 107.2

$$CH_3NH-C(=S)-S^{-}\ Na^{+}$$

Sodium methyl dithio carbamate

والمادة بللورات عديمة اللون وتذوب فى الماء بمقدار ٧٢٢ جم/لتر وسميتها على الثدييات منخفضة LD_{50} = ١٨٠٠ مجم/كجم على الفئران.

والمركب يستخدم كمدخن مؤقت للتربة ضد النيماتودا وبعض حشرات التربة وبعض الأمراض النباتية ومعظم بذور وبادرات الحشائش كما يمكن استعماله لمقاومة بعض الحشائش المعمرة مثل السعد ويستخدم المبيد بعد خدمة الأرض ويراعى عدم زراعة المساحة المعاملة قبل مرور ٢١ يوماً من المعاملة حتى يتم التخلص تماماً من آثاره السامة على النباتات.

عاشراً: مجموعة مبيدات النيتروأنيلين Nitroaniline Group:

١- ترايفلور الين Trifluralin (ترفلان Treflan كرسيلان Crisalin):

ورمزه كالآتى:

ووزنه الجزيئى: 335.5

$$CF_3-C_6H_2(NO_2)_2-N\begin{cases}(CH_2)_3CH_3\\ CH_2CH_3\end{cases}$$

والمادة بللورات برتقالية تنصهر عند درجة ٤٨,٥ – ٤٩°م وذائبيتها ضعيفة فى الماء حيث تذوب أقل من ١مجم /لتر وسميته تقريباً منعدمة على الثدييات حيث تبلغ قيمة الـ LD_{50} = أكثر من ١٠ آلاف مجم/كجم على الفئران.

ويعتبر هذا المركب واحد من أهم مبيدات الحشائش الاختيارية التى تستعمل فى المحاصيل المختلفة مثل القطن وفول الصويا والبرسيم الحجازى وعدد من البقوليات والبطاطس والفلفل وبنجر السكر والطماطم واللفت وعباد الشمس وفى كثير من حدائق الفاكهة ويخلط الترفلان مع التربة أما قبل الزراعة أو قبل الانبثاق ويقوم المركب بمقاومة معظم الحشائش عند إنباتها وأكثر الحشائش حساسية له هى الحولية والنجيلية – وبعض أصناف عريضة الأوراق كما أن له تأثير أعلى بعض الحشائش المعمرة عند استعماله لهذا الغرض ويعمل هذا المركب على وقف النمو الطولى فى جذور بادرات الحشائش وفى نفسالوقت وقف انقسام الخلايا ويتم امتصاصه عن طريق السيقان الأولية خلال سطح التربة المعاملة ومن الممكن أن يتم الامتصاص من خلال الجذور ويتحطم المبيد من الأرض ويختفى من الأراضى الرطبة تحت الأجواء الدافئة فى مدى ١٢ شهراً.

٢- بينيفين Benefin (بالان Balan بونالان Bonalan):

ورمزه كالآتى:

وزنه الجزيئى: 335.3

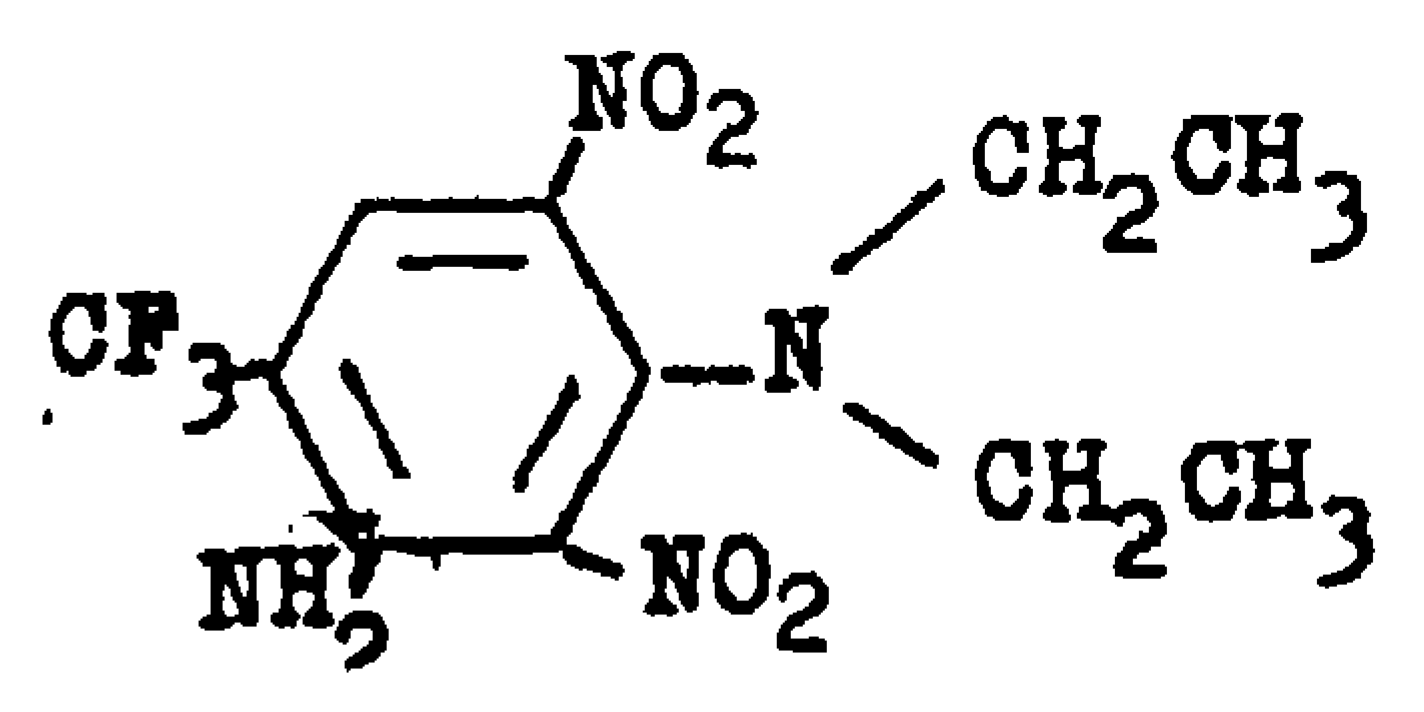
N-butyl-N-ethyl-α, α, α-trifluoro-2,6-dinitro-p-toluidine

والمادة النقية بللورات صفراء إلى برتقالية تنصهر عند ٦٥ – ٦٦,٥°م وذوبانه ضئيل جداً فى الماء أقل من ١مجم/لتر ويذوب فى المذيبات العضوية ومسته تقريباً معدومة للثدييات حيث تصل الـ LD_{50} على أكبر من ١٠,٠٠٠ مجم/كجم على الفئران.

ويستعمل البينيفين فى مقاومة عدد كبير من الحشائش الحولية النجيلية وعدد أقل من الحشائش عريضة الأوراق فى حقول البرسيم الحجازى والخس والفول السودانى والدخان ويستعمل خلطاً مع التربة قبل الزراعة فى كل هذه المحاصيل فيما عدا مقاومة حشائش الدخان الذى يخلط مع التربة قبل عملية شتله. ولا يستمر تواجده فى التربة لأكثر من خمسة شهور.

٣- داينيترامين Dinitramine (كوبكس Cobex):

ورمزه كالآتى: ووزنه الجزيئى: 322.2



N,N-diethyl-2,6-dinitro-4-trifluoromethyl-m-phenylenediamine

والمادة النقية عبارة عن بللورات صفراء تنصهر عند ٩٨ – ٩٩°م وذوبانه ضعيف جداً فى الماء تصل حوالى ١,١ مجم/لتر ألا أنه يذوب فى المذيبات القطبية وأكثر سمية من سابقيه على الثدييات حيث تصل الـ LD_{50} له ٣٠٠٠ مجم/كجم على الفئران.

ويستعمل المركب أساساً لمقاومة معظم الحشائش الحولية النجيلية وعدد من الحشائش عريضة الأوراق في حقول فول الصويا والقطن كما يستعمل خلطاً مع التربة قبل الرى كما يستعمل أحياناً رشا على سطح التربة ويدمص بشدة على سطح حبيبات التربة لذا فإن غسيله منها بماء الرى صعباً إلى حد ما.

٤- بيوترالين Butralin (آمكس ٨٢٠ Amex 820)

ورمزه كالآتى: ووزنه الجزيئى: 295.3

$$(CH_3)_3C-C_6H_2(NO_2)_2-NHCH(CH_3)CH_2CH_3$$

N-Sec-butyl-4-tetro-butyl-2,6-dinitroaniline

والمادة النقية بللورات صفراء – برتقالية لها رائحة عطرية خفيفة تنصهر عند ٦٠-٦١°م يذوب بمعدل ١ مجم/لتر وسميته منخفضة جداً على الثدييات حيث تصل الـ LD_{50} إلى ١٢٦٠٠ مجم/كجم على الفئران.

ويستعمل لمقاومة الحشائش النجيلية الحولية وبعض الحشائش الحولية عريضة الأوراق فى فول الصويا والقطن أساساً ويخلط مع التربة قبل الزراعة.

٥- نترالين Nitralin (بلانافين Planavin):

ورمزه كالآتى:

ووزنه الجزيئى: 345.4

$$CH_3SO_2-C_6H_2(NO_2)_2-N(CH_2CH_2CH_3)_2$$

4-methylsulphonyl-2,6-dinitrol-N, dipropylanine

والمادة النقية بودرة صفراء تنصهر على درجة ١٥١-١٥٢°م وذوبانه ضعيف فى الماء حيث يصل ٠,٦ مجم/لت ألا أنه يذو فى غيره من المذيبات العضوية والمادة منخفضة السمية للثدييات حيث الـ LD_{50} أكبر من ٢٠٠٠ مجم/كجم.

وتترالين يستعمل فى حقول البرسيم الحجازى وبعض البقوليات وفى القطن والفول السودانى وبعض القرعيات وفول الصويا وفى الطماطم والفلفل (المشتولة) وفى معظم هذه المحاصيل يتم خلط تترالين مع التربة قبل الزراعة. كما يمكن استعماله فى الفلفل وفى الطماطم قبل أو بعد الشتل مباشرة. كما يرش على البرسيم المستديم. ويقاوم معظم الحشائش الحولية النجيلية وبعض عريضة الأوراق. وقد وجد أن النترالين يمتص بواسطة البذور النباتية والجذور.

٦- فلوكلورالين Fluchloralin (بازالين Basalin):

ورمزه كالآتى: ووزنه الجزيئى: 355.7

CF_3, NO_2, NO_2, N, CH_2CH_2Cl, $CH_2CH_2CH_3$

N-(2-chloroethyl)-α, α,α-trifluoro-2, 6-dinitro-N-propyl-p-toluidine

والمادة النقية مادة صلبة صفراء إلى برتقالية تنصهر عند ٤٢ – ٤٣°م وذوبانه فى الماء ضعيف يصل إلى أقل من ١مجم/لتر ومنعدم السمية تقريباً للثدييات LD_{50} = أكبر من ٦٤٠٠ مجم/كجم على الفئران ويستخدم فلوكلورالين

فى مقاومة الحشائش الحولية النجيلية التى على وشك الأنبات من البذرة كما أن له تأثيراً على عدد من الحشائش الحلوية عريضة الأوراق ويستعمل لمقاومة حشائش القطن وفول الصويا والأرز.

٧- أورايزالين Oryzalin (سورفلان Surflan):

ورمزه كالآتى: وورنه الجزيئى : 346.4

$$H_2N-\overset{O}{\underset{O}{\overset{\|}{\underset{\|}{S}}}}-C_6H_2(NO_2)_2-N(CH_2CH_2CH_3)_2$$

3,5-dinitro-N,N-dipropylsulphanilamide

والمادة الفعالة بللورات صفراء على برتقالية تنصهر عند ١٤١-١٤٢°م ويذوب بقلة فى الماء ٢,٤ مجم/لتر وسميته منعدمة للثدييات حيث تصل LD_{50} له إلى أكثر من ١٠٠٠٠ مجم/كجم للفئران.

ويستعمل أورايزالين منفرداً أو مخلوطاً مع غيره من المبيدات فى مقاومة حشائش فول الصويا والبطاطس كما يمكن استعماله فى حدائق الفاكهة وبين أشجار الغابات ونباتات الزينة ويمكن أن يرش أورايزالين على سطح التربة وتتكفل مياه الرى بعد ذلك على نشوه فى الطبقة السطحية ولا يبقى المبيد فى التربة لمدة تزيد عن السنة الواحدة.

٨- بنديميثالين **Pendimethalin** (بينوكسالين **Penoxalin** ستومب **Stomp**):

ورمزه كالآتي:

وزنه الجزيئي: 281.3

$$CH_3,\ CH_3,\ NO_2,\ NO_2\text{-}C_6H\text{-}NHCH(CH_2CH_3)_2$$

N-(1-ethylpropyl)-2, 6-dinitro-3, 4-xylidine

والمادة الفعالة بللورات صفراء برتقالية تنصهر عند درجة ٥٤-٥٨°م وذائبة في الماء منخفضة ٠,٣ مجم/لتر إلا أنه يذوب في المذيبات العضوية والمركب سميته منخفضة على الثدييات حيث تبلغ قيمة الـ LD_{50} = ١٢٥٠ مجم/كجم على الفئران.

وقد أثبت هذا المبيد نجاحاً فائقاً في مقاومة الحشائش الحولية النجيلية وبعض عريضة الأوراق في عدد من المحاصيل مثل القطن وفول الصويا والفول السوداني والأرز الشتل وغيرها من المحاصيل ويستعمل هذا المبيد مخلوطاً مع بعض مبيدات مجموعة اليوريا لتوسيع مجال عمله ليشمل عدداً أكبر من الحشائش.

ويمكن التحصل على أفضل النتائج عن طريق استعمال المبيد خلطاً مع الطبقة السطحية للتربة.

الحادى عشر: مجموعة مبيدات الفينوكس والبنزويك

Phenoxyacetic Acid and Benzoic Acid Derivatives

أ- مشتقات الفينوكسى Phenoxyacetic Acid derivatives:

تعتبر هذه المجموعة من أقدم المجموعات استخداماً فى مبيدات الحشائش ومن أكثرها انتشاراً وتستعمل أفرادها فى صورة أحماض حرة أو فى صورة أملاح أو فى صورة استرات لمقاومة الحشائش عريضة الأوراق فى المحاصيل النجيلية.

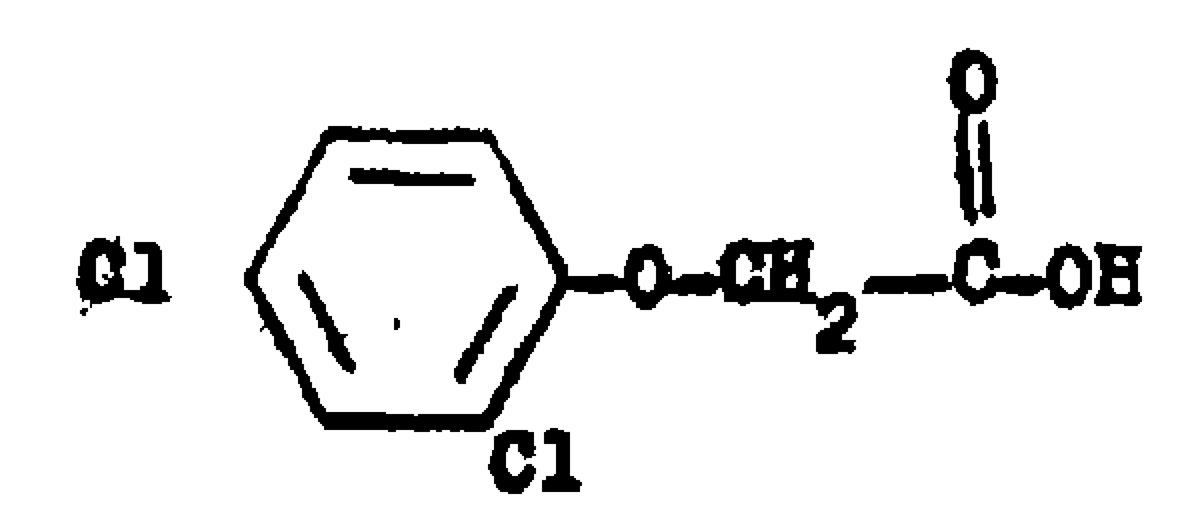
ولقد وجد من الأبحاث العديدة أن مبيدات هذه المجموعة تؤثر على جميع العمليات الحيوية داخل النبات ويشمل تأثيرها امتصاص وانتقال وفقد الماء والعناصر الغذائية من النبات كما يشمل التأثير على محتوى النبات من الفيتامينات والدهون والتأثير على الكورفيل والصبغات الأخرى وعلى التنفس وعلى تمثيل النتروجين والفوسفور وعلى الإنزيمات وأنشطتها المختلفة فى الخلية النباتية. كما تعمل مبيدات هذه المجموعة على قتل النبات بتأثيرها العنيف كمادة منظمة للنمو نتيجة للأورام السرطانية فى النبات.

وظلت مبيدات الحشائش من مجموعة الفينوكسى لفترة طويلة من أحسن وأكثر المبيدات انتشاراً واستعمالاً فى مقاومة حشائش محاصيل الحبوب ألا أن عبد اكتشاف أخطارها المتزايدة فقل استخدامها ولو أنه مازال عدد من هذه المبيدات شائعة الاستعمال فى محاصيل الحبوب.

١- 2:4-D (الملح الأمينى):

ورمزه كالآتى:

ووزنه الجزيئى: 221.0



2:4-Dichlorophenoxy acetic acid

والمادة الفعالة بودر تنصهر على درجة ١٤٠,٥°م وذوبانه عالى فى الماء حيث يذوب ٦٢٠ مجم/لتر ويكون المركب أملاحاً ذائبة فى الماء أو أمينات أو استرات ومن الأملاح الشائعة أملاح الصوديوم والأمونيوم. وسميته متوسطة على الثدييات حيث تبلغ الـ LD_{50} له ٣٧٥ مجم/كجم على الفئران.

ويستعمل المبيد فى صورة مختلفة كحامض فى صورة مركز زيتى قابل للاستحلاب أو فى صورة أملاح العناصر القلوية (الصوديوم والبوتاسيوم) او صورة أملاح الأمينات – كما أن استاته أيضاً شائعة الاستعمال. ويستعمل الحامض فى مقاومة الحشائش المعمرة الصغيرة مثل العلق فى حدائق الموالح واكثر صور الحامض استعمالاً هو ملح الأمين خاصة أملاح ثانى ميثيل الأمين أو خليط من أملاح ثانى الايثانول أمين أو ثصانى البروبانول أمين.

ويستعمل مركب 2:4-D لمقاومة الحشائش الحولية والمعمرة فى المناطق غير المستغلة فى الزراعة – وتستعمل كذلك فى مقاومة الحشائش الحولية عريضة الأوراق فى محاصيل الحبوب إلا أن أكثر استعماله فى مقاومة باسنت الماء ولو أن استخداماتها إنعدمت الآن تقريباً نظراً لامتلاكه لخواص التلوث البيئى.

٢- MCPA:

ورمزه كالآتى:

ووزنه الجزيئى: 200.6

4-chloro-2-methylphenoxy acetic acid

والمادة الفعالة بللورات عديمة اللون تنصهر عند ١١٨-١١٩°م ويذوب جيداً فى الماء ٨٢٥ مجم/لتر وسميته منخفضة للثدييات حيث تبلغ قيمة الـ LD_{50} ٧٠٠ مجم/كجم على الفئران. وله العديد من الأسماء مثل (Agritox) لملح البوتاسيوم ويوجد العديد من الأملاح والاسترات (Actril 4, Actril 15, Dantril, Oxytril4) وفى المعتاد يستخدم الـ MCPA مخلوطاً مع دايكاميا أو مع بروموكسينيل لمقاومة حشائش القمح والشعير والذرة.

٣- 2:4: 5-T:

ورمزه كالآتى:

ووزنه الجزيئى: 255.5

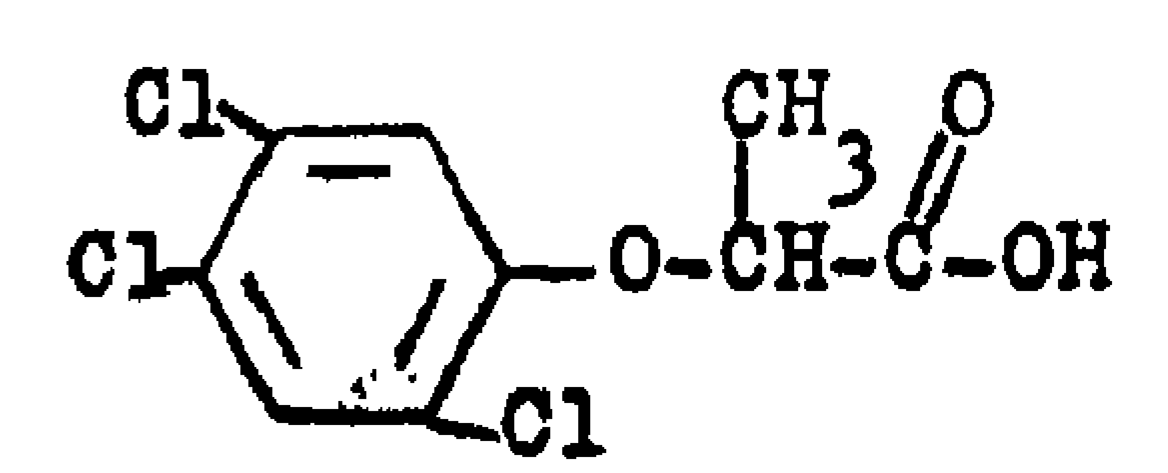
2:4:5-Trichloro-phenoxyacetic acid

والمادة الفعالة بلورات عديمة اللون ويذوب منه فى الماء ١٥٠ مجم/لتر ويذوب فى باقى المذيبات العضوية. وقد توجد أملاحه من الأمينات والصوديوم والبوتاسيوم ودرجة سميته للثدييات منخفضة حيث تبلغ قيمة الـ LD_{50} = ١٥٠٠ مجم/كجم.

والمركب أكثر فاعلية فى مقاومة الحشائش الشجيرية والتى تبدى قدراً من المقاومة لفعل الـ 2,4-D أو الـ MCPA. أما مبيد الـ 2:4-D مع الـ 2:4:5-T يسوق تجارياً باسم مبيد الأدغال Brush Killer ولكن نظراً لسميته السرطانية أوقف استخدامه عالمياً.

٤- سلفكس Silvex (2:4:5-TP) (Fenoprop):

ورمزه كالآتى: ووزنه الجزيئى: 269.5



2-(2:4:5-Trichloro-phenoxy) propionic acid

والمادة الفعالة بودرة عديمة اللون تنصهر عند ١٧٩-١٨١°م ودرجة ذوبانه فى الماء متوسطة حيث يذوب ١٤٠ مجم/لتر ويوجد أيضاً منه أملاح أمينية وأملاح قاعدية والمركب متوسط السمية على الثدييات حيث تبلغ قيمة الـ LD_{50} = ٦٥٠ مجم/كجم على الفئران.

ويستعمل المبيد بحذر وفى حالات خاصة جداً شأنه فى ذلك شأن اقى أفراد مجموعته.

ب- مشتقات البنزويك Benzoic acid derivatives:

١- 2:3:6 TBA (بنـــزاك Benzac فـــين أول Fen-All) تراســـبين Trysben زوبار Zobar):

ورمزه كالآتى: وورنه الجزيئى: 225.5

Cl Cl
CO_2H
Cl

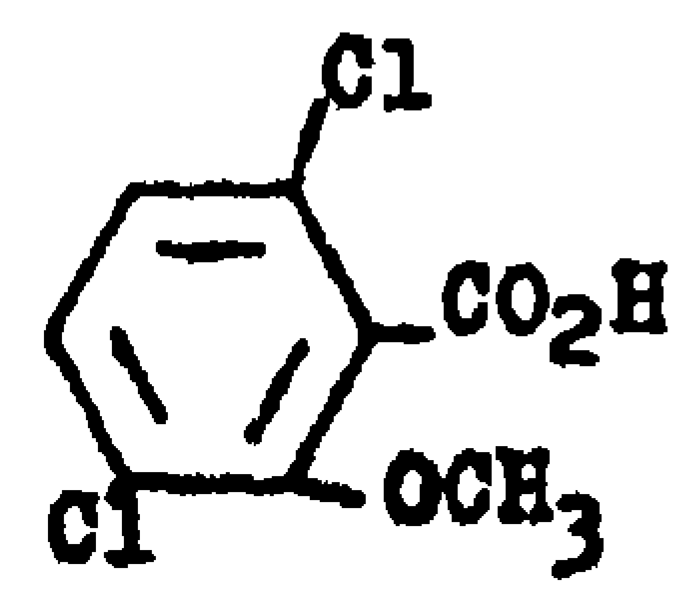
2:3:6-Trichloro-benzoic acid

والمادة الفعالة بللورات عديمـة اللـون أو برتقاليـة مصـفرة وتنصـهر عنـد ٨٧-٩٩°م وله درجة ذوبان مرتفعة فى الماء حيث يذوب ٧,٧جرام /لـتر يـذوب فى معظم المذيبات العضوية وسميته منخفضة على الثدييات حيث تبلغ قيمة الـ LD_{50} = ١٥٠٠ مجم/كجم على الفئران.

وعادة ما يكون المركب فى صورة ملح الأمين. وهو مبيد غير اختيارى ولا يستعمل فى المحاصيل إلا أنه يقاوم كثيراً من الحشائش عريضة الأوراق الصغيرة مثل العليق بالإضافة إلى عدد من الشجيرات ذات السوق المتخشـبة. ويمـتص إلى داخل النبات عن طريق الجذور بواسطة الأوراق.

٢- ديكامبا Dicamba (بانفيل Banvel)

ورمزه كالآتى: وورنه الجزيئى: 221.0



3:6-Dichloro-0-anisic acid

والمادة الفعالة مادة صلبة عديمة اللون تنصهر عند درجة ١١٤-١١٦°م ويذوب بدرجة معقولة فى الماء حيث يذوب ٦,٥ جرام/لت والمركب سميته منخفضة على الثدييات حيث تبلغ قيمة الـ LD_{50} = ١٧٠٠ مجم/كجم على الفئران.

ويستخدم الدياكمبا لمقاومة الحشائش عريضة الأوراق فى محاصيل الحبوب القمح والشعير والذرة والشليم كما يستعمل فى الأراضى غيرا لمستغلة زراعياً وفى المعتاد يباع مخلوطاً مع MCPA أو مع الـ 2:4-D وذلك لتوسيع مجال عمله ضد أكبر عدد من الحشائش ويرش على الأوراق أو السيقان كما أن له فعالية إذا ما رش على التربة.

٣- كلورأمبين Chloramben (أمبين Amben):

ورمزه كالآتى:

ووزنه الجزيئى: 206.0

$$\text{Cl},\ CO_2H,\ \text{Cl},\ NH_2 \text{ (benzene ring)}$$

3-amino-2,5-dichlorobenzoic acid

والمادة الفعالة بللورات عديمة اللون تنصهر على درجة ٢٠٠ – ٢٠١°م ويذوب فى الماء بمقدار ٧٠٠ مجم/لت وسميته منخفضة جداً للثدييات حيث تبلغ قيمة الـ LD_{50} = ٥٦٢٠ مجم/كجم على الفئران.

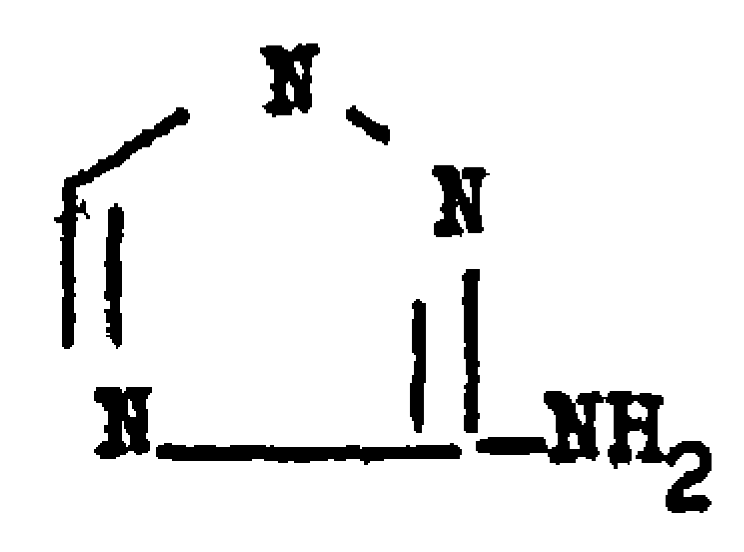
والمركب أكثرت تخصصاً فى استعماله الـ TBA 2: 3:6 أكثر استعماله كمبيد قبل الانبثاق لمقاومة الحشائش الحولية عريضة الأوراق والنجيلية فى محصول فول الصويا. ويستعمل لمقاومة نفس الحشائش فى الذرة والفول السودانى والفلفل والقرع وعباد الشمس والبطاطا والطماطم ويستعمل فى فول الصويا مخلوطاً مع لنيورورن.

الثانى عشر: مبيدات مجاميع مختلفة:

١- أميترول Amitrol (ويدزول Weedazol أو امينوترايازول Aminotriazole:

ورمزه كالآتى:

وروزنه الجزيئى: 84.08



3-Amino-1:2:4 Triasale

والمادة الفعالة بللورات تنصهر عند دجرة ١٥٧-١٥٩°م ودرجة ذوبانه فى الماء ٢٨٠ جرام/لتر إلا أنه يذوب فى معظم المبيدات العضوية وكذلك سميته للثدييات منخفضة جداً حيث تصل قيمة الـ LD_{50} = ٢٤٦٠٠ مجم/كجم على الفئران.

ويستعمل الأميترول أساساً لمقاومة جميع الحشائش الحولية وكثير من الحشائش المعمرة فى الأراضى غير المستغلة زراعياً. ويستخدم مخلوطاً مع العديد من المركبات الأخرى وينتقل الأيترول داخلياً فى النبات. كما أن أهم تأثيراته هو غزالة أو تبيض اللون الأخضر فى أوراق النباتات المعاملة.

٢- بروماسيل Bromacil (هايفر Hyver او هايفراكس Hyver-x):

ورمزه كالآتى: وزنه الجزيئى: 261.1

5-Bromo-3-Sec-butyl-6-methyluracil

والمادة الفعالة بللورات عديمة اللون تنصهر عند ١٥٨-١٥٩°م ويذوب فى الماء بمقدار ٥١٨ مجم/لتر وكذلك يذوب فى المذيبات العضوية وسميته للثدييات منخفضة جداً حيث تبلغ قيمة الـ LD_{50} له ٥٢٠٠ مجم/كجم على الفئران.

ويستعمل البروماسيل لمقاومة الحشائش اختيارياً فى حدائق الموالح كما يستعمل أيضاً كمعقم للتربة فى الأراضى غير المنزرعة وذلك برفع الجرعة منه.

٣- بكلورام Picloram (توردون Tordon):

ورمزه كالآتى: وزنه الجزيئى: 241.5

4-Amino-3:5:6-trichloropyridine-2-carboxylic acid

والمادة الفعالة بودرة عديمة اللون لها رائحة الكلور ويتحطم عند درجة ٢١٥°م دون أن تنصهر وله درجة ذوبان فى الماء تبلغ ٤٣٠ مجم/لتر وسميته منخفضة للثدييات حيث تبلغ قيمة الـ LD_{50} = ٨٢٠٠ مجم/كجم على الفئران. ويباع تجارياً فى صورة الملح الأمينى أو ملح الصوديوم أو الأستر. ويستعمل الكلورام لمقاومة معظم الحشائش المعمرة والحشائش عريضة الأوراق وكذلك ضد الشجيرات المتخشبة وهو يستعمل فى مقاومة الحشائش عريضة الأوراق.



الباب السادس

مبيدات القوارض، مبيدات القواقع، مبيدات النيماتودا، مبيدات الطيور والحيوانات البرية

الباب السادس

١- مبيدات القوارض Rodenticides.

٢- مبيدات القواقع Molluscicides.

٣- مبيدات النيماتودا Nematicides.

٤- مبيدات الطيور والحيوانات البرية Avicides.

مقدمة

أدى زيادة خطورة هذه المجموعة من الآفات خلال السنوات القليلة الماضية بصوره باتت تشكل ضرراً اقتصادياً واضحاً إلى الاهتمام بها وخاصة النيماتودا فى الأراضى الجديدة حيث بلغ نسبة الفقد فى الحبوب بسبب الإصابة النيماتودية حوالى ١٪ كما أن نيماتودا جذور البطاطس تتسبب فى فقد حوالى ٢ طن للفدان فى الأراضى المصابة بشدة. لذلك كان من الأهمية بمكان إلقاء الضوء على الأهمية الاقتصادية لها.

اولاً: مبيدات القوارض
Rodenticides

تمثل الفئران والجرذان أهم آفات القوارض وقد ضاعف من خطورتها قدراتها على أن تكيف نفسها فى البيئة المحيطة بها وسرعة تكاثرها. وتسبب هذه الآفات أضرار بليغة للمساكن والأمتعة والمواد الغذائية المخزونة كما أنها تسبب خسائر كبيرة فى محصول القصب وغيره من محاصيل الخضر والفاكهة وبالإضافة إلى كل ذلك فهى تنقل بعض الأمراض الهامة الخطيرة وفى مقدمتها الطاعون وحمة التيفوس ومرض اليرقان المعدى وداء الكلب.

ومقاومة القوارض تستعمل فيها الطرق العامة لمقاومة الآفات الأخرى من ميكانيكية وحيوية وبيئة وكيماوية.

والمركبات الكيمائية التى تستخدم فى هذه الحالة معظمها خطر على الإنسان والحيوان ومبيد القوارض النموذجى هو المادة عديمة الرائحة والطعم والتى لها تأثير فتاك بطئ ضد القوارض وأن تكون سميتها منخفضة للثدييات خاصة الحيوانات الأليفة كالقطط والكلاب.

ومبيدات القوارض يمكن أن يوضع معظمها ضمن السموم المعدية ولكن بعضها يعمل كمدخنات ففى الأماكن والمبانى التى تكون مقفلة بدرجة تقرب من الأحكام فإن أفضل وأسرع طريقة للمقاومة فى هذه الحالة هى التدخين. كما يمكن استخدام التدخين أيضاً فى السفن والطائرات.

أما الطعوم السامة التى تستخدم فيها المبيدات التى تعمل كسموم معدية فيجب دراسة العوامل التى تحدد نجاحها وتمنع الآثار الخطرة التى قد تنجم عنها. فيجب أن يكون الطعم السام جاذباً للقوارض وأن يكون منتشراً بحيث يصل إلى المواضع التى تزورها أو نتحرك فيها وفى نفس الوقت يجب التأكد من عدم تلوث محتويات المخازن والمبانى من أغذية أو مياه للشرب – كما يجب التأكد من منع الأطفال والدواجن والحيوانات الصغيرة من الاقتراب من هذه الطعوم المنثورة.

لذلك فقد اتجهت البحوث الحديثة إلى محاولة الوصول إلى مبيدات اختيارية للقوارض بحيث يمكن استخدمها دون الحاجة إلى وقاية الإنسان والحيوانات والمستأنسة من أخطار المادة المستعملة. وأخيراً يجب إلا يكون هناك فروق فى السن، والجنس أو السلالة بالنسبة لفاعلية المبيد، كما يجب تجنب ظهور سلالات مقاومة.

ومبيدات القوارض القديمة كانت مركبات غير عضوية وأشباه القلويات. وحديثاً استعملت مركبات أخرى تشمل ناتج نباتي مثل (بصل العنصل Red Squill)، عديد من المركبات العضوية المحضرة صناعياً، وحديثاً جداً ظهرت مبيدات القوارض المضادة لتجلط الدم (Anticoagualnt) مثل مركب وارفرين (Warfarin) وأن المركبات الأخيرة هي أقربها إلى المركبات النموذجية من بين جميع مبيدات القوارض من وجهات نظر كثيرة، كما أنها ساعدت على جعل مقاومة الفئران عملية وعلى نطاق واسع.

مبيدات القوارض المضادة لتجمد الدم Anticoagulant Rodenticides

١- مركب وارفرين warfarin

اسمه الكيماوى:

[3= (α-Acetonylbenzyl)-4-hydroxycoumarin]

W.A.R.F.42; Campound 42

وخواص المركب المضادة لمجمد الدم ذكرت لأول مرة فى ولاية ويسكنس بأمريكا بواسطة مجموعة من العلماء.

والمركب الناتج بعد تحضيره عبارة عن خليط راسيمى من ناحية نشاطه الضوئى وهو عبارة عن مادة صلبة متبلورة عديمة اللون وتنصهر على درجة ١٥٩-١٦١° مئوية، كما أنها عديمة الرائحة والطعم ولا تذوب فى الماء، البنزين، السيكلوهيكسان ومذيبات بترولية خفيفة. ويذوب المركب بدرجة متوسطة فى كحولات، الأثيل، الميثيل، والأيزوبروبيل، يذوب بسهولة فى الأسيتون والديوكسان. وملح الصوديوم عديم الشكل غير متبلور وثابت نسبيا يذوب فى الماء ولكنه لا يذوب فى المذيبات المعدنية أو البترولية.

والأساس في أن مركب وارفرين ممتاز للقوارض يتوقف على أنه فعال جداً إذا أعطى بجرعات صغير ولكنها متعددة (Multiple). فأن جرعة واحدة أو جرعتين من النادر أن تكون قاتلة إذا أخذت بالتركيزات المقترحة. وبذلك تقل خطورة التسمم الحاد للإنسان والحيوانات المستأنسة. وللاستعمال عمليا يباع مركب وارفرين كمادة مركزة تحتوى على ٠,٥٪ من المادة الفعالة، وعند الاستعمال تخفف المادة المركزة بواسطة طعم ملائم إلى تركيز ٠,٠٢٥٪, والطعوم المستعملة عادة عبارة عن منتجات حبوب، دقيق الذرة، شوفان، مخلوط طعام الحيوانات وما يشابها من المنتجات وتوضع الطعوم المحتوية على الوارفرين في مراكز ومحطات مختلفة وتترك لمدة كافية من الوقت حتى تأخذ منها مجموعة القوارض عدة جرعات حسبنا تلائم الظروف. وعادة تبدأ القوارض في الموت بعد تعاطى ٤-٥ جرعات يومية من المادة، ويقضى على جميع القوارض الموجودة في المساحة المعاملة قضاءً تاما في مدة أسبوعين ويحدث الموت نتيجة لحدوث نزيف سببه تأثير الوارفرين على الدم حيث يقلل من قدرته على التجمد (Clotting). وهذا النزيف أما أن يكون خارجياً أو داخلياً ويمكن أن يبدأ عن طريق إحداث إصابة خفيفة أو إحداث تلف للشعيرات الدموية.

ولو أن الوارفرين يمتاز عن مبيدات القوارض القديمة غير العضوية من وجوه كثيرة، إلا إن له مساوئ ثانوية صغيرة تتلخص في الآتي:

١- يحتاج لوقت طويل للقضاء على الموجود من القوارض في مساحة ما.

٢- يحتاج إلى استعمال كميات كبيرة من الطعوم.

أما ملح الصوديوم لمركب الوارفرين القابل للذوبان في الماء، فإنه يذاب في ماء الشرب ويقدم للقوارض على هذا الحال للقضاء عليها والتخلص من أضرارها. ومثل هذه المعاملات تجرى في الأماكن التي تقل فيها موارد المياه عن الطعام، مثل

طواحين الدقيق، ومخازن الغلال وما يماثلها من الأماكن. وفى حالة تعاطى الإنسان جرعات ضارة من الوارفرين يجب إجراء عملية نقل الدم ثم يحقن فى الوريد فيتامين (K)، وفى حالة تسمم الحيوانات المستأنسة بكميات من هذه المادة يجب حقنها بفيتامين (K). بكميات كبيرة.

٢- مركب بيفال Pival

اسمه الكيماوى:

[2-Pivaly-1,3 –indandione]

Pival

ظهر هذا المركب عام ١٩٥٢ كمبيد للقوارض بتأثيره المضاد لتجمد الدم. ويتميز هذا المركب بعديد من صفات الوارفرين الفسيولوجية، حيث يسبب الموت للقوارض التى تناولت جرعات عديدة منه على أثر نزيف يحدث لها كما هى الحال فى حالة استعمال الوارفرين. وقد ثبت أن لهذا المركب تأثيراً إبادياً للحشرات كما يؤثر على الفطريات، ولهذا السبب يمنع نمو الفطر وكذلك الإصابة بالحشرات للطعوم المحضرة. وعلى ضوء هذه الصفات يمتاز مركب بيفال عن الوارفرين ويفضل استعماله. والمركزات التجارية تحتوى على ٠,٥٪ من المادة الفعالة وتختلط بمواد الطعوم على أن يكون التخفيف النهائى الذى ينصح باستعماله هو نفس التخفيف فى حالة الوارفرين أى ٠,٠٢٥٪ .

وملح الصوديوم لمركب بيفال يذوب فى الماء كما هو الحال فى الوارفرين ويباع تجارياً تحت اسم بيفالين (Pivalyn) حيث يستعمل مخلوطاً مع مياه الشرب. وفى حالة تسمم الإنسان والحيوان بهذه المادة ينصح بنقل الدم إلى المصاب ويحقن فى الوريد كميات كبيرة من فيتامين (K) ولكن الخطورة من التسمم بهذا المركب تعتبر ضئيلة جداً كما هى الحال فى مركب وارفرين.

٣- مركب كوما كلور Coumachlor

اسمه الكيماوى:

((3-(α -acetonyl-4- chlorobenzyl)-4-hydroxycoumarin: 3-(α -P-chlorophenyl-B-acetylethyl)-4-hydroxycoumarin) Tomorin)

هذا المركب عديم الذوبان تقريباً فى الماء والمذيبات العضوية، كما أنه مضاد لتجمد الدم مثل المركبين السابق ذكرهما، وفعال جداً إذا تعاطته القوارض مع الطعوم. وأجريت عدة أبحاث لتسمم الطرق التى تسير عليها القوارض، ولهذا الغرض جهز هذا المركب بتركيز ١٪ مع استعمال مادة تعفير خاملة وينشر على السطوح التى تسير عليها الفئران والجرذان. وبعد مرورها على مسحوق التعفير هذا يتجمع كميات من المادة على أقدامها، وعند تنظيف هذه الأقدام تتناول هذه القوارض كميات من هذه المادة تتسبب فى قتلها بعد أيام وذلك عقب تكرار عملية المشى وتجمع المادة من على الأقدام ثم تنظيفها بالطريقة السابقة.

مبيدات قوارض عضوية متنوعة Miscellaneous Organic Rodenticides

١- مركب انتو Antu

واسمه الكيماوى:

[α(-naphthylthiourea)or 1-(naphthyl)-2-thiourea)]

بدأت التجارب على استعمال مركب فينيل ثيوريا (Phenylthiourea) ضد جرذان المعمل ووجد أنه سام جداً لهذه الحيوانات وإن الجرعة القاتلة لعدد ٥٠٪ من الحيوانات (LD_{50}) هى ٣، ٤ ملليجرام/ كيلو جرام. بعد ذلك قدم الطعام المسمم بهذه المادة للحيوانات ووجد أنها لم ترفض تعاطى هذا الطعام مما أوحى باستعمال هذه المادة للقضاء على القوارض. وعندما بدأت الحرب العالمية الثانية وقل وتعذر الحصول على بصل العنصل، بدأت الحاجة الملحة للحصول على مبيد للقوارض للاستعمالات المدنية والحربية. ولما بدأ استعمال مركب فينيل ثيوريا فى الحقل ظهرت أخطاء كثيرة لاستعمالها مما أضطر العلماء للبحث عن تأثير عدد من مشتقات الثيويوريا على القوارض، فوجد أن تسعة مركبات منها يحتمل استعمالها بنجاح، وأن أحد هذه المركبات وهو مركب (Antu) أفضلها من حيث تأثيره السام القوى والفعال على القوارض.

ولكن وجد أخيراً أن مركب (Antu) سام جدا للكلاب وأنه تسبب فى حدوث وفيات كثيرة بين هذه الحيوانات، ومن حسن الحظ أن ظهرت هذه الخواص غير مرغوب فيها فى الوقت الذى ظهر فيه مركب، وأرفرين وهو مبيد ممتاز للقوارض، مما أضطر المسئولين للامتناع عن الاستمرار فى استعمال مركب (Antu).

٢- مركب فلورو خلات الصوديوم Sodium Fluoroacetate

ويسمى (مركب١٠٨٠) [$FLCH_2COONa$]، والمادة النقية توجد على صورة جسم صلب هيجروسكوبى، غير متطاير، ولكنه يتحلل عندما يسخن على درجة ٢٠٠°مئوية. ويذوب في الماء بسهولة، ولكنه لا يذوب تسبياً فى المذيبات العضوية، الكحول، الأسيتون،...الخ وأن الرابطة بين الكربون والفلورين فى هذا المركب ثابتة جداً.

والمستحضرات التجارية عبارة عن محاليل مائية. ملونه باللون الأسود بواسطة صبغة النيجروزين (Nigrusine Dys) وذلك للتحذير. والجرعة القاتلة لعدد ٥٠٪ من عدد الجرذان (LD_{50}) عن طرق الفم هى ٠,٢٢ ملليجرام / كيلو جرام، وللدواجن ٥,٠٠ ملليجرام / كيلو جرام، وللقرود ١٥ ملليجرام / كيلو جرام. ولا يوجد جرعة مضادة لهذه المادة ولكن يجب العمل على إحداث القيئ للحيوان المسمم فى الحال، ويقترح أن يتعاطى الإنسان أو الحيوان المسمم جرعة من مادة أحادى خلات الجليسرول.

وقد ذكر بعض العلماء لهذا المركب تأثير على الحشرات كمبيد حشرى جهازى. كما أوضح عالم آخر أن نبات (Gifblaar) الموجود فى أفريقيا الجنوبية يحتوى على فلوروخلات البوتاسيوم وأن هذا النبات سام جدا لحيوانات المزرعة.

٣- بصل العنصل Red Squill

ويسمى أيضا بصل البحر، هو نبات برى من العائلة الزنبقية وينمو على شاطئ البحر الأبيض المتوسط، ولهذا النبات بصلة على شكل الكمثرى قطرها ٥-٧ بوصات ويصل وزنها إلى ما يقرب من ٦ أرطال فى المتوسط. وبعد جمع الأبصال تقشر

وتقطع إلى شرائح سمكها ربع إلى نصف بوصة وتجفف، وعادة يجرى التجفيف فى أفران على درجة ٨٠° مئوية، وأحيانا يستعمل التجفيف فى الشمس وعندما تجف الشرائح تماماً تطحن جيداً وتعبأ فى أوانى محكمة للقفل لتصديرها وقبل استعمالها ضد الفئران يجب أختبار تأثيرها السام حيث أن السمية فيها تختلف فقد تكون قيمة (LD_{50}) لها عبارة عن٥٠٠ ملليجرام أو تصل إلى ٣٠٠٠ ملليجرام / كيلو جرام. وأن سمية الأبصال تختلف بأختلاف ميعاد حصادها وثبت أن التى تم حصادها فى أغسطس وسبتمبر هى أكثر الأبصال تأثيرا على الفئران لأن سميتها مرتفعة.

وإذا وجد أن قيمة (LD_{50}) أقل من ٥٠٠ ملليجرام / كيلو جرام يجب تقوية المستحضر بمستخلص بصل العنصل، حيث أن المادة الفعالة فى بصل العنصل تذوب فى الكحول بنسبة٨٠٪ وهذه تضاف إلى المستحضر التجارى لتقوية وزيادة تأثيرها على القوارض.

وأهمية بصل العنصل كمبيد للقوارض تنحصر فى أنه غير سام للإنسان والحيوانات المستأنسة كما أنه مادة مقيئة (Emetic) قوية، وإذا تعاطتها الحيوانات تظهر عليها أعراض القئ الشديد فى الحال، وبذلك يتخلص الحيوان من المادة السامة بسرعة، أما الجرذان فأنها لا يمكنها القئ وبذلك تحتفظ داخلها بجرعة قاتلة عقب تعاطيها للمادة، وفى الطعوم المجهزة، نجد أن بصل العنصل سواء أكان على صورة مسحوق أو سائل، فإنه مقبول من الجرذان وأن مثل هذه الطعوم استعملت لمدة عدة سنين. وحديثاً أصبح الوارفرين من المركبات المنافسة لهذه المادة تجارياً.

مبيدات القوارض غير العضوية Inorganic Rodenticides

معظم هذه المواد غير اختيارية كما أنها مركبات سامة جداً. واستعمل عدد كبير منها كمبيدات للقوارض لعدة أجيال، ويستمر استعمال مثل هذه المواد إلى حد ما في المستقبل. ولو أن الاتجاه الحديث متجه إلى المركبات الجديدة الأكثر أماناً. مثل مركب وارفرين. ومعظم مبيدات القوارض غير العضوية سامة جداً ولا ينصح بأن يقوم باستعمالها أفراد غير مدربون.

١- ثالث أكسيد الزرنيخ Arsenic Trioxide (AS_2O_3) :

سبق أن شرح هذا المركب كأحد المبيدات الحشرية من مجموعة مركبات الزرنيخ تحت السموم المعدية. والمركب مادة صلبه، قليلة الذوبان في الماء، ولكنها سامة جداً لكل أنواع الحياة، وعندما يستعمل كمبيد للقوارض فأنه يخلط عادة مع الطعوم بتركيزات تتراوح بين ١ : ٣٪، وأن ثالث أكسيد الزرنيخ الميكروني أكثر سمية من مساحيقه الخشنة ويستعمل عادة بواسطة العمال المحترفين حتى تقل الأخطار الناتجة عن سوء استعماله.

٢- كربونات الباريوم Barium Carbonat ($BaCO_3$)

عبارة عن مسحوق أبيض كثيف، يذوب في الأحماض القوية، ولكنه لا يذوب في الماء والمذيبات العضوية. وتأثيره السام على الحيوانات المستأنسة والإنسان منخفض، ولكنه قاتل للجرذان عندما تبتلعه بكميات كبيرة والجرعة القاتلة هي ٧٥٠ ملليجرام / كيلو جرام وتحضر الطعوم بخلط ٢٠٪ من كربونات الباريوم بالوزن مع دقيق الذرة،عيش، لحوم... الخ ثم يبل المخلوط.

وتعتبر كربونات الباريوم من مبيدات القوراض الغير مرتفعة فى الكفاءة واستبدلت بغيرها من المواد التى تم اكتشافها حديثاً.

٣- الفوسفور Phosphorous (الفوسفور الأصفر)

هذا العنصر سام جداً، ولكنه غير مقبول من معظم الحيوانات لرائحته التى تشبه رائحة الثوم، ولذلك فإن الأخطار من حدوث تسمم بهذا العنصر يعتبر متوسطاً، ولكن يظهر أن الجرذان لا تعترض على هذه الرائحة وتلتهم عادة الطعوم المحتوية على الفوسفور بدون صعوبة.

يوجد الفوسفور الأصفر على هيئة جسم صلب نصف شفاف (Translucent) يشبه الشمع، يسهل قطعه بالسكين على درجات الحرارة العادية، ويتأكد بمجرد تعرضه للهواء وبعدما يظهر على هيئة مادة خضراء متوهجة ذات ضياء فوسفورى، ويجب تخزينه دائماً تحت الماء عندما يكون على الحالة الصلبه، ومبيدات القوارض المحضرة تحتوى عادة على الفوسفور على هيئة مجزأة ومقسمه تقسيما دقيقاً جداً فى صورة عجينه أو شراب، وعند الاستعمال بفرد هذا التحضير على العيش أو مواد طعوم أخرى ملائمة والجرعة القاتلة للجرذان هى ١,٧ ملليجرام / كيلو جرام، والمستحضرات التجارية تحتوى على ٢٪ من الفوسفور.

٤- كبريتات الثاليوم Thallium(Thallous) Sulphate (TL_2SO_4)

هذه المادة من مبيدات القوارض القديمة والتى استعملت فى الطعوم أو ذائبة فى الماء فتذوب فى الماء إلى مقدار ٤,٨٧٪ على درجة ٢٠° مئوية، وتوجد على هيئة بللورات عديمة اللون. وهى مدة سامة تتجمع فى جسم الحيوان وتؤثر ببطء، عديمة الطعم، وتقبل عليها الجرذان. والمادة سامة لجميع الحيوانات،

كذلك يمكن امتصاصها عن طريق الجلد، ولذلك فمن الخطورة تداولها بالأيدى أو استعمالها. وتجهز عادة مع الحبوب وتستعمل على هذا الشكل خارج المنازل لمقاومة الفئران العمياء والسنجاب.... الخ ويمكن استعمالها كمادة سامة ضد النمل.

٥- فوسفيد الخارصين Zn_2P_2 Zinc Phosphide

هذا المركب عبارة عن مسحوق أسود، ذو رائحة قوية غير مقبولة ومؤذية لمعظم الحيوانات ولكن يظهر أن الجرذان تنجذب إليها نوعا ما. والجرعة القاتلة للجرذان هى ٤٠ ملليجرام / كيلو جرام، وتجهز عادة فى الطعوم بتركيز١٪ ولما كانت هذه المادة تفقد فاعليتها بسرعة لذلك تفقد الطعوم السامة تأثيرها السام فى بضعة أيام ولو أنه يمكن اعتبار ذلك من الصفات المميزة لهذا المركب. ويستعمل فوسفيد الخارصين على نطاق واسع كمبيد القوارض بواسطة عامه الشعب. ومن المعروف أن رائحة غير المرغوب فيها، ولونه غير الجذاب، من العوامل التى تساعد على استعماله بأمان، ولو أنه سام جداً كما ذكرنا سابقاً.

مواد التدخين المستعملة فى إبادة القوارض Fumigant Rodenticides

يستعمل عدد من مواد التدخين التى سبق شرحها فى إبادة القوارض، وتقضى عملية تدخين المخازن والحبوب على القوارض إذا وجدت فى نفس المكان. ولا تجرى عملية تدخين خاصة ضد القوارض إلا فى بعض الأحيان التى يتحتم فيها القضاء على الفئران والجرذان. ومن أمثلة مواد التدخين المستعملة لهذا الغرض سيانيد الكالسيوم، وبروميد الميثيل، وثانى أكسيد الكربون. ومن أهم هذه الصور سيانيد الكالسيوم أو السيانوجاس.

السيانوجاس Calcium Cyanide Cyanogas

يستعمل هذا المركب فى جميع أنحاء العالم لمقاومة الحشرات والقوارض ولهذا المركب عدة مميزات تتلخص فيما يلى:

١- يمكن استعماله فى الحال ولا يحتاج عند تجهيزه إلى طريقة خاصة.

٢- سهل الاستعمال ويمكن تطبيقه بطريقة مبسطة.

٣- يؤثر فى الحال، فالآفات التى تستنشق جرعة قاتلة تموت فى الوقت الذى يتم فيه استعماله.

٤- لا يترك متبقيات يتسبب عنها أخطار تسمم، فبعد تصاعد الغاز يبقى راسب من الجير المطفأ.

٥- تكاليف استعماله منخفضة.

٦- فعال جدا، حتى ضد القوارض التى تخشى الطعوم.

فعند إدخال المادة إلى أنفاق القوارض، يتصاعد فيها غاز حامض الأيدروسيانيك نتيجة لتفاعل المادة مع رطوبة الهواء. وقد استعمل هذا المركب بواسطة المختصين والفلاحين وعمال الحكومة وغيرهم لمدة ثلاثين عاماً تقريباً فى جميع أنحاء العالم.

تجهيزات المركب:

١- مسحوق للتعفير: مسحوق دقيق ناعم، رمادى اللون، وهو التجهيز المستعمل.

٢- مستحضر للتدخين: يحضر على شكل حبيبات مثل رمال البحر، وتحفظ فى أوعية كبيرة محكمة القفل. ويستعمل بسهولة داخل أنفاق القوارض حيث يتحرك داخل هذه الأنفاق بسهولة، ويفضل استعماله لهذا الغرض عن مسحوق

التعفير. ويستعمل أساسياً لتدخين الحبوب وكذلك استعمل هذا المركب لتدخين البيوت الزجاجية.

وتستعمل المادة بنجاح بأن توضع المادة على باب النفق الذى بداخله القوارض أو تدفع داخل الأنفاق بواسطة عفارات خاصة ثم تقفل فتحة النفق بالطين حتى تتعرض القوارض داخل النفق إلى تركيز قاتل. ويحدث أن تهرب بعض الجرذان إلى خارج النفق لتموت في العراء، ولكن معظمها سيموت داخل الأنفاق. ومتوسط الجرعة المستعملة فى الأنفاق فى هذه المادة عن ١,٥ملعقة شوربة أو٠,٧٥ أوقية.

ثانيا: مبيدات القواقع
Molluscicides

من المعروف أن هناك بعض القواقع تصيب بعض محاصيل الخضر ونبات الزينة وأشجار الفاكهة.

وبالإضافة إلى ذلك تلعب أنواع أخرى من القواقع دورا مهماً فى دورة حياة الآفات الطبية وأهمها البلهارسيا إذ تلعب هذه القواقع دورا رئيسياً كعائل وسيط فى دورة حياة ديدان البلهارسيا. وكل ذلك يوضح الأهمية الاقتصادية العالية لبرامج مقاومة القواقع للأغراض الطبية والزراعية على السواء. ومبيدات القواقع تنقسم إلى الأقسام الآتية:

(١) مبيدات قواقع غير عضوية:

وأهمها مركب كبريتات النحاس الذى يستخدم لمعاملة المجارى المائية والقنوات وحوافها ومن عيوبها قصر أمد تأثيرها لأنها سريعة الذوبان فى الماء. وأن كانت تتميز بقلة خطورة استخدامها ورخص تكاليفها نسبيا.

(٢) مبيدات قواقع عضوية: ومن أمثلتها المجموعات الآتية:

أ- المشتقات الكلورينية للفينول:

ومن أنجح أمثلتها مركب Sodium Pentachloro Phenate ورمزه التركيبى

Chloranite

ب- مشتقات النيتروفينول:

ومنها مركب D N O C H P ورمزه التركيبى.

2,4-dinitro- O-cyclohexyl phenol

والمركب له خواص إبادية حشرية أيضاً.

ج- مشتقات الألدهيد:

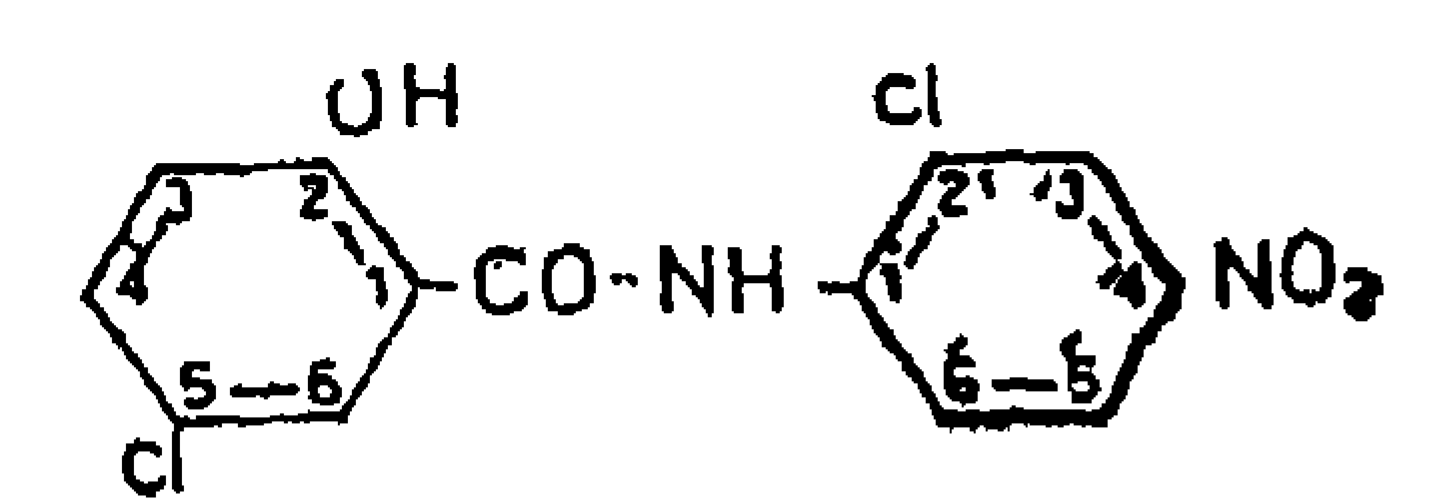
ومن أوضحها مشتق ميتالدهايد وهو ناتج تجميع الأسيتالدهايد ورمزه التركيبى

$$\left[\left(CH_3 - C \lessgtr^{O}_{H}\right)_4\right]$$

وهو يستخدم بنجاح كطعم سام أو فى صورة محاليل وهو ينجح ضد القواقـع الزراعيـة التى تهاجم النباتات.

د- مشتقات الكاربامات:

وقد أظهر المبيد الحشرى Sevin وغيره من المشتقات الكارباماتية فاعلية ضد القواقع ولكن انجح أفراد المجموعة يتمثل فى المركب Bayluscide وهو من منتجات شركة باير وتركيبه كما يلى:



Bayluscide

Ethanolamine salt of [5,2-dichloro-4-nitro-salicylanilide]

وهو فعال فى القضاء على القواقع فى المياه وكذلك يقضى على كتل بيض القواقع.

هـ- مركبات جهازية:

وهذه المركبات المسماة Chemotherapeutic أى تقاوم طفيل البلهارسيا وغيرها بأن تنتقل مع دم الحيوان أو الإنسان.

وقد استحدث منها أخيرا استخدام المبيد الحشرى الديبتركس بجرعات غير ضارة تؤخذ عن طريق الفم لقتل مثل هذه الطفيليات داخل أنسجة العائل. وتستخدم مثل هذه الوسائل بالإضافة إلى ضرورة مقاومة القواقع حتى يمكن استئصال هذه الآفة الطبية الخطيرة.

ثالثاً: مبيدات النيماتودا Nematicides

في الثلث الثاني من القرن العشرين تميز بتزايد الأنواع التي تم التعرف عليها من الديدان الثعبانية والتي تهاجم العديد من المحاصيل النباتية ومعظم النيماتودا (الديدان الثعبانية) تعيش في التربة وتتغذى على جذور النباتات أو شعيراتها الجذرية ولكن بعضها يغذو ويهاجم الأجزاء العليا من النباتات فوق التربة وتتغذى على المجموع الخضري وتتميز حويصلات النيماتودا بتركيب كيميائي من نوع خاص فمثلا في حالة النيماتودا التي تعيش أرض محصول البطاطس فأن خروج البويضات من الحوصلة يتوقف على إفراز جذور نباتات البطاطس لمادة معينة عبارة عن معقد جزئي لسكر مؤكسد على هذا الأساس لو أمكن التعرف على مثل هذه المواد المنبهة يمكن استخدامها في مكافحة النيماتودا لتخرج بويضاتها في غير وقت وجود المحصول فتموت.تستخدم الوسائل الآتية في مكافحة النيماتودا:

١- تقييم التربة بالحرارة عن طريق تغلغل البخار خلالها. كما يمكن استخدام مادة متطايرة في تعقيم التربة.

٢- استخدام الدورة الزراعية لمنع تكاثر النيماتودا المرتبط باستمرار زيادة المحصول.

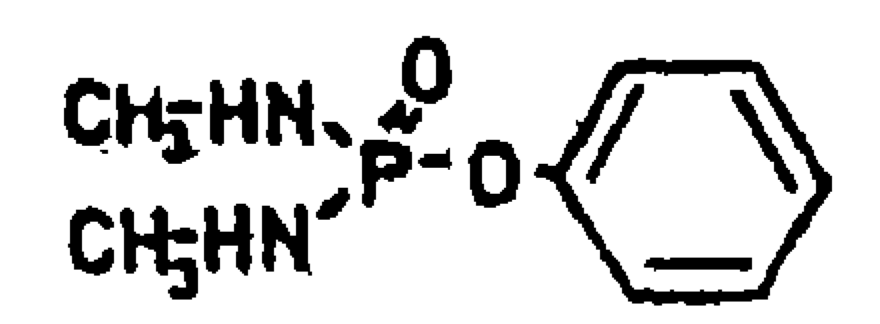
٣- استخدام مبيدات النيماتودا عالية التطاير وهي:

الفورمالدهيد –ثاني كبريتيد الكربون – بروميد الميثيل – ثاني بروميد الإيثيلين ـ كلورو بيكرين (CL_3CNO_3) – ومخلوط DD الذي يحتوي خليطاً من ١، ٢– ثنائي كلوريد البروبان– ١، ٢ ثاني كلوريد البروبين.

وكذلك مبيد النيماجون (١، ٢ ثنائى البروم - ٣- كلوريد البروبان) ويمتاز بقلة ضرره للنباتات. وكل هذه المواد تنتشر خلال التربة بفضل أبخرتها وجزيئاتها المتطايرة.

٤- استخدام مبيدات النيماتودا التى تستخدم على صورة محاليل:

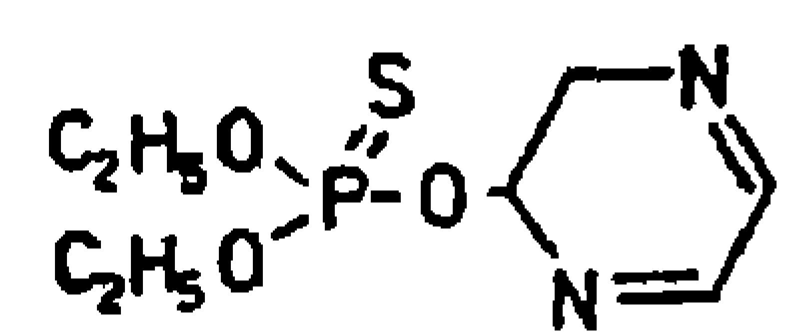
ومن بين أحدث هذه المركبات مبيد Nelite رمزه كما يلى:



O-phenyl-N,N'-dimethylphosphorodiamidate

والمادة عالية القطبية قابلة للذوبان فى الماء ولا تمتص على المواد العضوية فى التربة ويسهل انتشارها مع مياه الرى.

وتستخدم كذلك بعض المركبات لمكافحة النيماتودا التى تعيش فى المجموع الخضرى وهذه المركبات مواد جهازية نباتية متخصصة ضد النيماتودا ومن أحدثها مركب thionazin.



Thionazin

O,O-diethyl-O-pyrazinyl phosphorothiate

رابعا: مبيدات الطيور والحيوانات البرية
Avicides

يستخدم لذلك مواد كيميائية طاردة ومنها انثراكينون وإن كان تأثيره ضد عدد محدود من أنواع الطيور.

كما أمكن استخدام محلول الكبريت الساخن مع الزيوت النباتية كطلاء للأشجار لحمايتها من الغزلان والأرانب البرية.

وكذلك أمكن استخدام ملح الزنك لحامض Dicyclohexyldithiocarbamic acid كمادة طاردة للغزلان والأرانب البرية خلال فصل الشتاء حتى لا تهاجم سوق الأشجار. كما تستخدم طعوم سامة مخلوطة بعدد من المبيدات الحشرية العالية السمية للحيوانات مثل الأندرين وغيره.

كما تستخدم مواد مخدرة للطيور تقلل من حركتها وتمنعها من التهام الطعام ومن أمثلتها مادة Choralose وهى مادة غير سامة وتخلط مع الحبوب فى طعم جاذب وبمجرد أكل الطيور للحبوب المعاملة تخمد حركتها وتكاد تنام مما يمكن للمزارعين من اصطيادها بسهولة وميزة الطريقة الأخيرة منع احتمال التلوث بالسموم للحبوب المخزونة.



الباب السابع

كيفية تفسير الفعل السام للمبيدات الحشرية العضوية

الباب السابع

كيفية تفسير الفعل السام للمبيدات الحشرية العضوية

Mode of action

من المعروف أن المبيدات الحشرية تتميز بقدرتها على إحداث الأثر السام للإنسان، خاصة فى المناطق الزراعية التى يتعرض فيها العاملون فى هذا الحقل لأنواع التسمم المختلفة، مثل: التسمم الحاد **acute poison**، أو المزمن **chronic poison**. ومن الأهمية قبل التوصية باستخدام المبيد أن يعرف مدى تأثيره الإبادى على الآفة مجال الدراسة، وكذا تأثيره على الإنسان وحيوانات المزرعة، وكيفية علاج التسمم Therapy بالنسبة للإنسان وحيوانات المزرعة، وكذا اتخاذ الاحتياطات اللازمة لمنع التسمم precautions. ولا توجد مضادات علاجية **Antidote** لكثير من السموم، وعليه... فالعلاج غالباً ما يكون وفقاً لظهور الأعراض. وفى معظم الاحوال لا توجد معلومات عن نوع التفاعل الكيميائى، وخاصة عند تقديرها فى البول urine، والدم blood، والأحشاء Viscera. وقد يسبب ذلك مشاكل كثيرة عند تصنيع واستخدام المبيد. وللاسف الشديد لم تقدر محتويات البول والدم والأحشاء لكثير من المبيدات فى الإنسان.

أولاً: مجموعة المبيدات الحشرية غير العضوية Inorganic insecticides

١- المعادن الثقيلة Heavy metals

* التأثير على الحشرات

أصبح استخدام المعادن الثقيلة محدوداً جداً فى عمليات المكافحة، وذلك لشدة ضررها على أنواع الكائنات الحية الأخرى. وعموماً.. فإن هذه المركبات

تعتبر سموماً بروتوبلازمية، وأهمها أملاح الزئبق والنحاس. وترجع طريقة تأثيره إلى قدرته على ترسيب البروتين وإبطال خواصه الإنزيمية.

وقد لوحظ أن لنوع العنصر تأثيره على كفاءة المبيد. وعلى ذلك.. فسمية الزرنيخات والزرنيخيت يتم ترتيبها على النحو التالى وفقاً لنوع العنصر الفلزى.

الحديد < الزنك < الماغنسيوم < الكالسيوم < النحاس < الرصاص: الزرنيخات.

الزنك < الحديد < الرصاص < الكالسيوم < النحاس < الماغنسيوم: الزرنيخيت.

* التأثير على الحيوانات الراقية

النحاس

يدخل النحاس الجسم عن طريق الفم كنتيجة لتعاطى الحيوان لأحد أملاحه. ويتخلص الجسم ببطء من النحاس، ويتم تخزينه فى الكبد بتركيز معين، ثم ينطلق للدم ليحدث أغراض التسمم. والتسمم الحاد بالنحاس نادر الحدوث، فتقدر الجرعة السامة بحوالى ٢٠ ملليجرام/كيلوجرام. واستمرار تعاطى الحيوان لكميات صغيرة منه لفترة طويلة يؤدى فى النهاية إلى الموت.

الرصاص

يدخل الرصاص للجسم عن طريق الفم، وذلك كنتيجة لتعاطى مواد غذائية محتوية على واحد من مركباته. ويعتبر الرصاص قليل الامتصاص خلال القناة الهضمية، حيث يخرج معظمه مع البراز، ويبلغ الجزء الممتص من ١–٢٠٪ ويسلك الجزء الممتص طريقة على النحو التالى:

يسير الدم فى الكبد، حيث يفرز جزء بواسطة الصفراء،وجزء آخر يخرج فى البول عن طريق الكليتين، وقد يفرز جزء منه فى اللبن، وبتكرار وجود الرصاص قد يختزن جزء فى العظام والكبد والكليتين. وقد وجدت آثار قليلة منه فى القلب والرئتين والعضلات والمخ. والظاهرة المميزة لتسمم الرصاص هى تضخم الكلية، كما أنها تجعل العظام سهلة الكسر. وتقع الجرعة السامة ما بين ٠,٣ – ١,٣ ملليجرام/كيلو جرام.

٢- مشتقات الأحماض غير العضوية Inorganic acid radicals

وهى عبارة عن الفلوريد Fluoride، والفلوسليكات Fluosilicates، والفلوالومينات Fluoaluminates، والبورات Borates، والزرنيخيت Arsenites، والزرنيخات Arsenates، وهى تعامل عموماً كسموم معدية، ولو أنها قد تظهر تأثيرات متوسطة كسموم بالملامسة.

أ- مركبات الزرنيخ Arsenical compounds

تعتبر أكاسيد وأحماض وأملاح الزرنيخ سموماً معدية، ولو أن لها تأثيراً محدوداً كسموم بالملامسة. واملاح الزرنيخور أشد مفعولاً من أملاح الزرنيخيك.

أعراض التسمم على الحشرات

عند حقن يرقات *prodenia eridania* بزرنيخات الرصاص تظهر أعراض التسمم على النحو التالى:

١- الامتناع عن تناول الطعام.

٢- القئ المستمر.

٣- الخمول.

٤- الموت.

وعند حقن الصرصور الأمريكى بالزرنيخات أو الزرنيخيت يؤدى إلى ظهور الأعراض التالية على الترتيب:

١- نقص النشاط.

٢- فقد التوازن.

٣- حركة ضعيفة جداً عند التعرض لمنبه.

٤- عدم التأثر الكامل.

الأعراض الداخلية

١- التأثر الهستولوجى للخلايا الطلائية

تحلل الخلايا الطلائية للمعى الأوسط، مع تمزق الجدر وظهور فراغات فى السيتوبلازم، كما أن كروماتين الأنوية يبدو فى صورةم منكمشة، وتظهر هذه الأعراض فى يرقات prodenia عند معاملتها بزرنيخات الكالسيوم، وأكسيد الزرنيخور، وزرنيخيت الكالسيوم. وقد لوحظ أن الجرعات المتوسطة تؤدى إلى زيادة فى الانقسام الخلوى للخلايا الطلائية للجراد، بينما تسبب التركيزات العالية انفصالاً فى الخلايا الطلائية عن الغشاء القاعدى. وهذه العملية تؤدى فى النهاية إلى حدوث تحلل للسيتوبلازم.

٢- التأثير على الدم

تظهر مركبات الزرنيخ تأثيراً على الدم من حيث عدد الخلايا وحجم الدم. فقد لوحظ أن أكسيد الزرنيخور يقلل من عدد خلايا الدم فى الصرصور الشرقى من ٣٥٠٠٠ إلى ٧٠٠٠ لكل مم٣. كما أن المعاملة بالملامسة بزرنيخيت الصوديوم للجراد الصحراوى أدت إلى زيادة انقسام الخلايا، وظهور الفراغات الخلوية، وتحلل الكروماتين chromatolysis، وتكسر جدر خلايا الدم. والمعاملة المعدية للنطاط بزرنيخيت الصوديوم أدت إلى ظهور كرات دم كبيرة غير عادية Abnormal macro-blood cells، بالإضافة إلى التغيرات السابقة. بالإضافة إلى ما سبق، فإن لمركبات الزرنيخ تأثيراً على حجم الدم Blood volume. أيضاً فإن للزرنيخات تأثيراً واضحاً فى انخفاض تركيز المركبات النيتروجينية فى الدم.

٣- ظهور البقع السوداء

وتظهر هذه البقع فى الخلايا الطلائية والعضلات، ويرجع هذا إلى اتحاد الزرنيخ مع الكبريت، وتكوين مركبات كبريتية غير ذائبة. وتعتبر مجموعة الكبريت فى الأنسجة مجموعة متخصصة كمستقبل للزرنيخ. ويعتقد أنه يوجد فى العديد من الحشرات لخفض السموم الزرنيخية من مجموعة SH الحرة فى الأنسجة بمعدل ٢٠ – ٨٠٪ من كميتها.

٤- انخفاض معنوى فى استهلاك الأكسجين، وارتفاع تدريجى لمعامل التنفس

طريقة تأثير مركبات الزرنيخ على الحشرات

مركبات الزرنيخ عبارة عن سموم بروتوبلازمية.. وهناك ثلاثة عوامل مرتبطة بسمية الزرنيخ وهى:

١- تبطل الزرنيخات تكوين مادة (Adenosine triphosphate (ATP))، وأن لمركب الزرنيخيت تأثيراً أشد. ومن المعروف أن تكوين مادة ATP فى الجسم من الأهمية بمكان، حيث أنها تمثل مخازن الطاقة فى الخلايا. وتقوم مركبات الزرنيخات والزرنيخيت بمنع فسفرة ADP لتحويله على ATP. ومنع تكوين هذه المادة يعنى فقد مصدر الطاقة، وعليه.. فإن مركبات الزرنيخ تعتبر مانعات لتكوين الطاقة.

٢- الارتباط بالإنزيمات المختلفة التى تحوى مجموعة (SH)، والعمل على تثبيطها، مثل لاكتيك ديهيدروجينيز، وألفاجليسروفوسفات ديهيدروجينيز، وسيتوكروم أو كسيديز، وبيروفيك أوكسيديز.

٣- الترسيب الكلى للبروتين: المواد الزرنيخية المختلفة قد تؤدى إلى ترسيب كلى للبروتين عند التركيزات العالية. ويبدو أن هذا التأثير على مجموعة (SH) أيضاً، ولكن بدلاً من أن يستهدف مجموعات معينة، فإنه يستهدف روابط الكبريت بصفة عامة، والتى تقوم بدور كبير فى حفظ الشكل الأصلى المميز لمعظم البروتينات.

ملحوظة :

الرأى السائد الآن أن تأثير الزرنيخات والزرنيخيت القاتل للحشرات يعود أساساً لتثبيط إنزيمات التنفس inhabitation of respiratory enzymes.

* التأثير على الحيوانات الراقية

مركبات شديدة السمية على الحيوانات الراقية

يختلف تأثير وسمية المركبات الزرنيخية على الحيوان باختلاف الخواص الطبيعية والكيميائية للمركب المستعمل، فالزرنيخات الثلاثية أشد سمية من الزرنيخات الخماسية، كما أن لدرجة خشونة المادة ودرجة ذوبانها دوراً هاماً فى درجة السمية، فالمواد الأكثر نعومة والأسرع ذوباناً تكون أسرع امتصاصاً فى الجسم، وبالتالى أكثر سمية. وتحدث المركبات تأثيرها السام بعد امتصاصها فى الجسم خلال القناة الهضمية أو الجلد. والجرعة المميتة من الزرنيخ عن طريق الفم تختلف حسب نوع المادة وحسب نوع الحيوان. وعموماً.. فهى تتروح بين ٥ — ١٠٠ ملليجرام / كيلوجرام.

أعراض التسمم الحاد

تبدأ أعراض التسمم الحاد للزرنيخ عن طريق الفم بآلام شديدة فى المعدة، يتبعها قئ مستمر وإسهال وتبول دموى، ثم برودة فى الجلد، وشحوب فى اللون، ونقص فى التنفس، والعطش الشديد، وتحدث الغيبوبة والوفاة خلال أيام.

أعراض التسمم المزمن

تتوقف أعراض التسمم المزمن على ما يأتى:

١- عند تعاطى الحيوانات لجرعات منخفضة أقل من المميتة، فإن الجسم يستطيع أن يتخلص من الزرنيخ عن طريق الكلية وإفرازه فى البول، وقد يفرز فى البراز، أو إفرازات الجسم المختلفة. وقد وجد انه فى حالة استعمال أكسيد الزرنيخور، فإن الحيوان يحتاج لفترة من ١-٦ أسابيع حتى يتم إفرازه تماماً فى الجسم. وقد وجد أن الزرنيخ يفرز فى البول بعد ٦ ساعات من تعاطى الحيوان له. وقد يستمر فى بول المواشى لمدة ١٤ يوماً، وفى البراز لمدة ٧٠ يوماً. وعلى ذلك فلا يعتبر الزرنيخ سماً متجمعاً فى الجسم، إلا إذا أخذ بجرعات كبيرة نسبياً.وقد وجد أن الغنم يمكن أن يتحمل جرعات كبيرة تصل إلى ٥٠٠ ملليجرام، والمواشى ٢٠٠٠ ملليجرام، دون ظهور أعراض مرضية. علاوة على ذلك.. فإن الكميات الصغيرة من الزرنيخ تزيد الجسم قوة ونشاطاً وقد لوحظ أن استمرار تناول الجسم منه بكميات صغيرة يعطى الجسم مناعة ضد الكميات الكبيرة. فالمعروف عموماً أن الجسم له ما يسمى باحتمال الزرنيخ Arsenic tolerance.

٢- عند تعاطى الحيوان لجرعات كبيرة أكثر مما يمكن أن يتخلص منها، يتجمع الزائد منها، خصوصاً فى الكبد، وبكمية قليلة فى الكلية، وقد يفرز فى اللبن. وعند استمرار تعاطى كميات منتظمة من الزرنيخ، فإنه يوزع جزءاً من المخزن بالكبد إلى بعض الأنسجة الأخرى، مثل العظام، والجلد،

والشعر، والأظافر وتسبب الجرعات الكبيرة تلفاً لدهون الكبد، وظهور الكلية بلون أحمر شاحب.

علاج التسمم

ذكرنا فيما سبق أن مركبات الزرنيخ تتفاعل مع مجموعة (SH) الموجودة فى إنزيم الديهيدروجينيز، مما يعمل على تثبيط مفعوله. ولذلك فقد وجد أن إعطاء المصاب مركبات محتوية على مجموعة (SH) مثل: مادة الجلوتاثيون، والسستين تأثير فعال. ومن المواد المضادة **Antidotes** التى تعطى فى حالات التسمم مركب BAL (٢، ٣ ثنائى كبريتور البروبانول)، حيث تعمل مجموعة (SH) فى المركب على الاتحاد بالزرنيخ لتخليص الجسم منه.

ب- مركبات الفلور والفلوسليكات Fluorides and Fluorsilicates

ترجع سمية هذه المركبات إلى عنصر الفلورين، وتزداد سميتها بزيادة نسبة الذائب من هذا العنصر. فسمية فلورو الصوديوم أكبر من فلورور الباريوم لشدة ذوبان الأول عن الأول عن الثانى. وهذه المركبات سموم معدية، كما أن لها تأثيرا بالملامسة، وهى تعتبر سموما بروتوبلازمية.

*** أعراض التسمم على الحشرات**

أ- الأعراض الخارجية: تختلف باختلاف الحشرات، وهى تنحصر فى حركات غير طبيعية وقئ. ويظهر الموت بعد ٤-٤٨ ساعة من التعرض.

ب- الأعراض الداخلية: عبارة عن ظهور بقع في الخلايا الطلائية للمعى الأوسط مع تحلل النواة والسيتوبلازم.

طريقة تأثير مركبات الفلور على الحشرات

١- من المعروف أن سمية مركبات الفلور تكون على جدر الخلايا عن طريق ترسيب محتويات جدر الخلية من الكالسيوم اللازمة لصلابة جدر الخلايا.

٢- تكون الفلوريدات معقدات مع عدد من الإنزيمات التي تدخل المعادن في تركيبها وتثبيطها. وتشمل الإنزيمات التي تحتوى على الحديد والكالسيوم والمغنسيوم. وتشمل كذلك الإنزيمات التي تحتوى على المغنسيوم مجموعة من إنزيمات الفوسفاتيز والفوسفوريليز، وعلى وجه الخصوص إنزيم ATPase. وتكون معقدا من المغنسيوم فلوروفوسفات، وبالتالى تمنع نقل الفوسفات في تمثيل الأكسدة.

٣- قد يعمل أيون الفلوريد على تثبيط الإستيريزات في التركيزات العالية.

٤- قد تعمل مركبات الفلور على وقف تمثيل الكربوهيدرات نتيجة لتثبيط إنزيم Phosphoglyceric enolase.

٥- وجد أن لفلوريد الصوديوم تأثيرا جزئيا كمثبط للكولين إستيريز في أعصاب النحل والصراصير، وكذلك إنزيمات الدهون في المعى الأوسط لرتبة مستقيمة الأجنحة.

* التأثير على الحيوانات الراقية

تبلغ قيمة LD_{50} في الفئران ٢٠٠ ملليجرام/كجم عند تعاطى فلوريد الصوديوم، و١٢٥ ملليجرام/كجم مع فلوسليكات الصوديوم، و١٣٥٠٠ ملليجرام/كجم مع الكربوليت، والذى يعتبر أكثر المبيدات الحشرية أمانا للثدييات.

أ- التسمم الحاد

تتلخص أعراض التسمم الحاد في تلف شديد للأنسجة المخاطية المبطنة للجهاز الهضمى، وزيادة اللعاب، وآلام في المعدة، وقئ وإسهال ودوار ثم اختلاجات شبيهة بالصرع، وشحوب أو صفرة، ثم نقص في سرعة التنفس، ويحدث الموت نتيجة للفشل في عملية التنفس أو هبوط في القلب.

ب- التسمم المزمن

يتم تخزين الفلورين الذى يمتصه الجسم في الأنسجة والأسنان، ولا يعرف على وجه التأكيد الصورة التى يخزن عليها. ويحتاج الجسم لفترة طويلة حتى يتشبع الهيكل العظمى بالفلورين. وعندما يرتفع التركيز بدرجة لا تتحملها الأنسجة، فإنه ينطلق في صورة حرة محدثا أعراض التسمم التالية:

١- ظهور بقع ملونة على الأسنان.

٢- فقد الشهية، وضعف العظام، وسهولة كسرها.

٣- إفراز الفلور في البول واللبن.

علاج التسمم

يلاحظ من أعراض التسمم السابقة أنها نتيجة عدم انتظام انفراد الكالسيوم في الجسم، حيث يعمل الفلورين الحر على ترسيب الكالسيوم على حالة فلوريد الكالسيوم، ولذلك يعطى ماء الجير كمادة مضادة للتسمم لترسيب الفلورين.

ثانيا: المبيدات الحشرية العضوية من الأصل النباتى

Botanical insecticides

١ - مركبات البيرثرين Pyrethrins

إن سمية مركبات البيرثرين للثدييات والطيور ضعيفة، ويرجع ذلك إلى درجة حرارة الجسم العالية لتلك الحيوانات، حيث تسمح الإنزيمات بتحليل البيرثرين بمعدلات كافية تفقد المفعول السمي للجرعات تحت المميتة. وعليه .. فإن حساسية الحشرات للبيرثرين لا ترجع إلى صغر الحجم، بل إلى أنها من ذوات الدم البارد، والتي لا تستطيع إبطال المفعول السمي للبيرثرين. وتسبب الجرعات الصغيرة ما يطلق عليه الصدمة العصبية Knockdown، وهو تأثير مؤقت وغير دائم. ودائما تكون الجرعة المميتة أعلى من الجرعة المسببة للشلل.

* التأثير على الحشرات

(أ) الأعراض الخارجية: هي الأعراض النموذجية للسموم العصبية ، وتتلخص في :

الموت ←—— الشلل ←—— إتجاهات ←—— هياج
↓
نتيجة لفشل التنفس

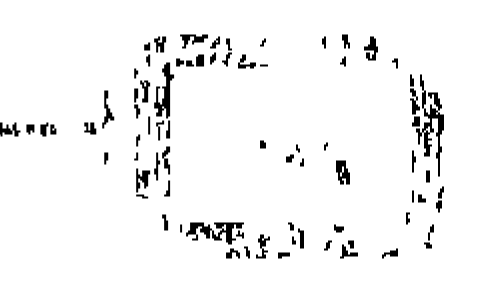
(ب) الأعراض الداخلية: البيرثرين يعتبر سما عصبيا نموذجيا، فهو يؤدي إلى خفض التوصيل إلى خمس الحالة العادية. ويعتقد أن البيرثرين يدخل الغمد العصبي لقدرته على الذوبان في الليبيدات، ويستطيع أن ينتشر في الجسم عن طريق الأعصاب. ويلاحظ في قطاع الحبل العصبي ظهور الأعراض التالية :

١- تكتل كروماتين الخلايا العصبي.

٢- تآكل دهون الغمد الميليني.

٣- ظهور فراغات في الخلايا العصبية.

٤- تظهر بقع في الحبل البطني والمخ كنتيجة للتغيرات التي حدثت في الأنسجة. وتعتبر هذه البقع مميزة للتسمم بالبيرثرين، فهي لا تظهر في النيكوتين أو الروتينون إلا إذا استخدمت بتركيزات مرتفعة جدا كافية لإحداث الصدمة العصبية الميتة. وهناك أنسجة أخرى تتأثر بالبيرثرين بدرجة أقل، وهي العضلات، فإن الحشرات تعود إلى طبيعتها بعد ساعات.



ملحوظة: يعتبر البيثرين سما عصبيا سريع التأثير بالملامسة عن طريق الجلد، حيث يسبب شللا سريعا للحشرة، غير أنه في حالة استعمال جرعات غير مميتة فإن الحشرات تعود إلى طبيعتها بعد ساعات.

* التأثر على الحيوانات الراقية

تعتبر مركبات البيرثرين من أكثر المبيدات سلامة علىالحيوان. وتبلغ LD_{50} الحادة الفمية للفئران ٥٨٤–٩٠٠ ملليجرام / كجم، والجلدية أكثر من ١٥٠٠ ملليجرام / كجم، فلم تحدث لها حالة تسمم نتيجة تعاطي المبيد عن طريق الخطأ، ويرجع ذلك إلى هدم المبيد في أنسجة الحيوانات ذات الدم الحار، وليس لها تأثر مزمن. وفي حالة حقنه يتم إجراء غسيل معدة بالكيروسين للتخلص منه.

وقد وجد أن LD_{50} للفئران عن طريق الفم حوالي ٨٢٠ مع البيرثرينات، و ٩٢٠ مع الإليثرينات، و ١٤٠٠ مع السيكلترين، و ٤٠٠٠٠٠ ملليجرام/كجم مع الداي ميثرين. ومن هنا تظهر أهمية هذه المركبات عند معاملتها على الكائنات الحية ذات العلاقة بالحيوانات الراقية، كرش الحيوانات المنزلية، أو معاملة الحبوب المخزونة، أو الخضروات أو الثمار.

والجــدول التــالي (جــدول ١٢) يوضــح LD_{50} لــبعض مبيــدات البيروثرويدات المصنعة عند معاملة الفئران فميا، وعن طريق الجلد.

المبيد	الجرعة الفمية الحادة (LD_{50}) ملليجرام / كجم	الجرعة الجلدية الحادة (LD_{50}) ملليجرام / كجم
Cypermethin (CCN52)	٣٠٣ – ٤١٢٣	٢٤٠٠ (أرانب)
Fenvalerate (Sumicidin)	٣٠٠ – ٦٣٠	٥٠٠٠
Permethrin (Talcord)	٤٣٠ – ٤٠٠٠	–
Resmethrin (Chryson)	٢٠٠٠	٣٠٠٠
Flucy thrinate (Baythrod)	٣٤٧	٢٠٢٢
Cybermethrin (Fenom)	٥٠٠ – ٨٠٠	٥٠٠٠
Cybermethrin (Polytrin)	١٢٧٥	٤٠٠٠
Allethrin (Pynamin)	٣٨٦٣	٤٠٠٠

النظرية الحديثة لتفسير طريقة فعل البيرثرويدات

Mode of Action of pyrthroids

لتوضيح الفعل العصبي الفسيولوجي للبيرثرينات المصنعة نعيد مـا هـو معروف من أن الخطوة الأولى لفعل أي مبيد حشري هو تخلله جسم الحشرة من خلال الكيوتيل أو الفم أو الجهاز التنفسي، والمبيـدات الـتي تـنجح في الـدخول تهاجر الأنسجة المختلفة خلال الجهاز الدوري المفتوح. وبعض المبيدات قد تفقد

سميتها قبل أن تصل إلى الهدف، فقد ثبت دور مجموعة إنزيمات MFO في الانهيار التمثيلي للمبيدات الفسفورية، والكربامات، ومشتقات الـ D.D.T:
وقد تنتج مركبات أكثر سمية بعد التمثيل ويصل المركب الأصلي أو المنشط للهدف ويؤثر غالبا على الجهاز العصبي. وتحدث سلسلة من الأعراض نتيجة للخلل في الحشرة، وتنتهي بالموت. وبخلاف الثدييات لا تموت الحشرات نتيجة لتعطيل وظيفة عضو واحد هام فقط، وإنما تحدث نتيجة لسلسلة معقدة من التفاعلات في مختلف الأعضاء، مثل: خلل التمثيل، وشكل الجهاز العصبي الداخلي. وتتميز أعراض تسمم الحشرات بالبيرثرويدات بالتتابع بداية من النشاط أو الهياج المفرط، يليه شلل الأرجل، ثم الانهيار الجسدي الكامل. وبعد ذلك، وتبعا لنوع البيرثويد، تموت بعض الحشرات، بينما يعيش البعض الآخر. وتوضح الأعراض الداخلية أن الجهاز العصبي هو مكان فعل المبيدات الحشرية البيرثرويدية عند مضخة الصوديوم على غشاء المحور العصبي، والتي تتحكم في توصيل النبضات العصبية.

درست العلاقة بين الفعل السام ودرجة تثبيط إنزيم الجلوتاميك ديهيدروجينيز، وكذا درجة تعطيل التوصيل العصبي، ولم يثبت وجود مكان محدد لإحداث التسمم العصبي، وإن كان هذا التأثير يزداد كلما زادت قطبية البيرثرينات. ومعظم البيرثرينات الفعالة ضد الحشرات تنشط الحبل العصبي البطني المعزول من سمك الـ Cray Fish مما يزيد من معدل تفريغ وانطلاق السيالات العصبية.

ولقد ثبت أن البيرثرينات تؤثر بنفس طريقة الـ D.D.T المعروف بأثره على الجهاز العصبي الطرفي في الحشرات، كما أن البيرثرم والـ D.D.T ذوا علاقة سالبة بين الفعالية والحرارة، حيث تزداد فعاليتها بنقص الحرارة. ولقد ثبتت فعالية البيرثرينات على الجهاز العصبي المركزي، حيث وجد أن الفعل الصارع تتوقف سرعته على المسافة بين مكان المعاملة القيمية للمبيد والجهاز العصبي المركزي. وعند تخليل نشاط الجهازين العصبي المركزي والـ ـرفي اتضح مما يلي:

١- الفعل الصارع يرتبط بمقدرة المركب على إحداث تيارات من النبضات العصبية في المحاور الحسية الطرفية.

٢- سمية البيرثرينات عملية مؤقتة، حيث أن المركب لو استطاع مقاومة عملية التمثيل والانهيار لمدة طويلة، فإنه يستطيع التجمع في الجهاز العصبي المركزي بجرعات سامة بصرف النظر عن التأثير الصارع.

٣- تعتبر نتائج دراسات العلاقة بين التركيب والفاعلية مضلله إذا لم تأخذ في الاعتبار دراسات التمثيل.

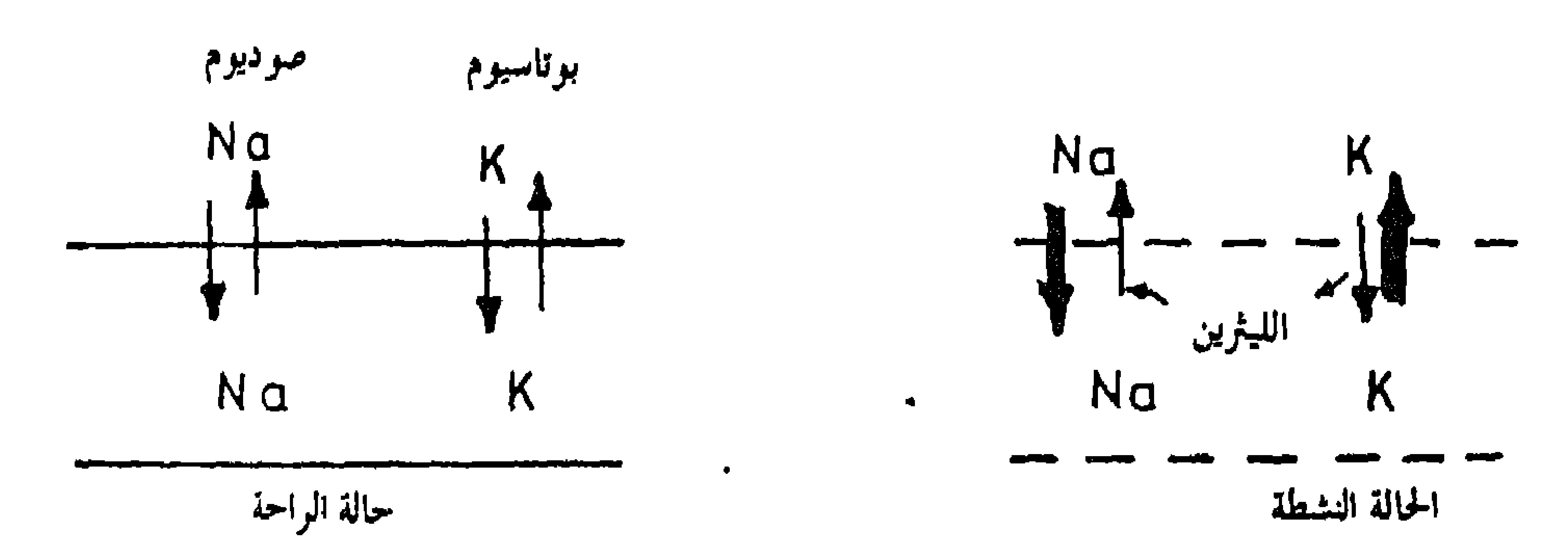
ولقد درست كذلك العلاقة بين التركيب والانهيار البيولوجي مع الإسترازات والإنزيمات المؤكسدة في ميكروسومات كبد الفأر. ولقد ثبتت أهمية الإسترازات في تمثيل إسترات الكحولات الأولى للسيكلوبروبان كربوكسليك أسيد مع السلسلة الجانبية في الوضع trans، مثل: الأيزوبيوتينيل، أو الداي هالومثيل على السيكلوبروبان (C_3). أما الـ MFO، فهو يؤثر على تمثيل

الكحولات الثانية، ويقلل وجود السيانو في الكحول بدرجة كبيرة معدل التحلل المائي الإنزيمي والأكسدة. ولقد وجد أن المعاملة المسبقة للحيوانات بمثبطات الإسترازات أو الإنزيمات المؤكسدة تزيد من حساسية الحيوانات للتسمم بالبيرثرينات.

طريقة فعل البيرثرينات المخلقة Synthetic Pyrethroids

تعمل البيرثرينات المخلقة على تنبيه الجهاز العصبي المركزي، وكذا الألياف العصبية الطرفية. ويؤدي هذا التنبيه إلى تكرار تفريغ وإطلاق الشحنات Repetitive disccharges، ويلي ذلك حدوث الشلل وقد درست حديثا ميكانيكية فعل البيرثرينات على الليفة العصبية، وقد وجد أن البيرثرينات والإليثرينات تنبه أولا الخلايا والألياف العصبية، ثم تؤدي إلى إحداث الشلل لكل منهما. وتسبب الإليثرينات عند معامليتها بتركيزات منخفضة إلى زيادة الجهد السالب بعد الموجب Negative after potential، والتي تلي قمة الجهد الموجب spike action potential وقد يرجع ذلك إلى تراكم بعض المواد المسببة لعدم الاستقطاب Depolarization حول الألياف العصبية. تؤدي زيادة الجهد السالب إلى تكرار إطلاق الشحنات، والتي تؤدي إلى حدوث حالة النشاط الفائق Hyperactivity والارتجافات Convulsion في الحشرات التي تعرضت للمبيد. أما مع التركيزات المرتفعة فتتسبب البيرثرينات والإليثرينات وقف التوصل العصبي الذي يحث الشلل.

ويعتبر الغشاء العصبي المكان الهام لإحداث الإثارة Excitation وتحت ظروف التنبيه ، فإن الغشاء العصبي يزيد من مستوى توصيل الصوديوم والبوتاسيوم، والذي يؤدي إلى إحداث الإثارة، وإنتاج الجهد الموجب. وهذه التغييرات في التوصيل العصبي تعتبر عمليات فسيوكيميائية لا ترتبط مباشرة بالتمثيل. وقد وجد حديثا أن الإليثرين يؤدي إلى تثبيط زيادة التوصيل العصبي، وبالتالي تؤدي إلى وقف التوصيل العصبي تماما.



ميكانيكية فعل الالثيرينات على الألياف العصبية.

- يوضح الشكل تركيز الصوديوم والبوتاسيوم Na ، K المتدرج عبر الغشاء العصبي.
- توضح الأسهم سريان الأيونات.
- تعطل توصيلات كل من الصوديوم والبوتاسيوم في الحالة النشطة للعصب بواسطة الإليثرين.

التغيرات البيوكيميائية بفعل البيرثرينات المخلقة

مازال ارتباط التغيرات البيوكيميائية بفعل البيرثرينات مجهولا. وقد لوحظ أن إنزيم الكولين إستريز في الحشرات لا يثبط داخل جسم الحشرة، بينما لوحظ تثبيط إنزيم السيتوكروم أوكسيديز خارج جسم الحشرة. وهناك بعض الآراء التي تشير إلى إطلاق مادة سامة من أعصاب الصراصير المسممة بالبيرثرينات أطلق عليها التوكسين العصبي النشط Neuroactive toxin ، وهذه المادة السامة تنتج من الأعصاب المسممة ذات النشاط الفائق، وهي مسئولة عن إحداث تنبيه عصبي لحدوث حالة الشلل.

٢- النيكوتين Nicotine

يعتبر النيكوتين سما سريعا وحاسما للحشرات، كما أنه مبيد قوي بالملامسة، وهو أيضا سم معدي قوي، ويعتبر النيكوتين سما عصبيا.

* أعراض التسمم في الحشرات

(أ) أعراض التسمم الخارجية: نفس أعراض السموم العصبية، وتظهر بسرعة أكبر من البيرثرين بحوالي ١٠ مرات. وفي حالة يرقات حرشفية الأجنحة لوحظ حالة تقيىء مرتبطة مع الارتجافات الشديدة قبل ظهور الشلل.

(ب) أعراض التسمم الداخلية: يقطن مكان التأثير لمبيد النيكوتين في الشبك العصبية Synapses بين الألياف العصبية الموجودة في العقد العصبية.

ويسـبب النيكـوتين في الجرعـات المنخفضـة زيـادة في سـرعة التيـارات العصبية، بينما تتوقف القدرة في التركيزات العالية على التوصيل العصبي تماما. وقد يحـدث النيكـوتين زيـادة مضـاعفة في عـدد ضـربات القلـب، يعقبها انخفاض وتوقف القلب قبل الموت. وتـؤدي التركيـزات المنخفضـة إلى زيادة مؤقتة في ضربات القلب، بينما تؤدي إلى التركيـزات العاليـة إلى توقـف القلـب تمامـا. وقـد وجـد أن الأمـراض الهسـتولوجية تـتلخص في تحبب سيتوبلازم الأجسام الدهنية، وتحلل جدر خلايا الأينوسايت.

* طريقة تأثير النيكوتين على الحشرات

يحتل تأثير النيكوتين اهتماما كبيرا لوجود تشابه في تـأثيره مـع بعـض التأثيرات الناتجة عن الأسيتيل كولين المسئول عن توصيلات السيالات العصبية في مراكز الشبك العصبية. وما زال غير معـروف إذا كـان للنيكـوتين تـأثير علـى إنزيمـات الجهـاز العصـبي، فقـد وجـد أنـه لا يـؤثر علـى نشـاط إنزيمـات Dehydrogenase catalase المستخرجة من الجهاز العصبي المركزي. ويقـال أن النيكـوتين يـدخل في نظـام التأكسـد والاختـزال في الخليـة العصـبية Oxidation-reduction System وقد وجد أنه عنـد شـفاء العقـدة العصـبية المعاملـة بـالنيكوتين، فـإن معاملتهـا مـرة ثانيـة لا يتسـبب في وقـف التوصـيل العصبي، أي تتكون مناعة للمعاملات التالية، وهذا خلاف المبيـدات الفسـفورية Anticholin esterase كما لوحظ أن النيكـوتين يـؤثر علـى معـدل اسـتهلاك الأكسجين في الحشرات

* التأثير على الحيوانات الراقية

إن النيكوتين مبيد شديد السمية، سريع المفعول، يحدث الموت سريعا خلال ٥–٣٠ دقيقة، ويحدث التسمم عن طريق الفم والجلد (الجرعة الفمية للفأر LD_{50} = ٦٠ ملليجرام / كجم، وبالنسبة للأرانب عن طريق الجلد = ٥٠ ملليجرام / كجم)، ويحدث الموت بعد ٥–٣٠ دقيقة. ويمكن للنيكوتين أن يمتص خلال الجلد واللسان والعين، وذلك بسرعة أكبر من امتصاصه خلال المعدة. كما أن أبخرته تمتاز بأنها تمتص خلال الرئة. وتظهر أعراض التسمم في صورة (صداع – دوار – اضطراب في الرؤية أو الشم – ارتباك عقلي – فقدان في النشاط – سرعة في التنفس – ارتجافات ثم إغماء – صعوبة في التنفس، وأخيرا تشنج تعقبه الوفاة). ويحدث الموت نتيجة للفشل في عملية التنفس.

التسمم المزمن

لا يمثل مشكلة خطيرة، حيث أن النيكوتين مادة قلوية طيارة سريعة الفقد من على النبات، غير أن مخلفات أملاحه غير القابل للتحلل المائي (أو النيكوتين المرتبط) تكون خطرة. ويمكن للجسم أن يتخلص من الجرعات غير المميتة بتحويل النيكوتين السام إلى مركبات غير سامة. وتحدث عملية الهدم بكثرة في الكبد، وبقلة في الرئتين، والكليتين، والعضلات، والمخ. ويتخلص الجسم من جميع النيكوتين ونواتج هدمه في حوالي ١٦ ساعة تقريبا من تعاطي المادة بإفرازه في البول.

Nicotine ⟶ Nicotyrine + Methyl pyridine + Dimethylamine

ملحوظة: يتم علاج التسمم بغسيل المعدة بمادة Tanin (شاي قوي)، وتعاطي شاركول نشط، أو برمنجنات البوتاسيوم.

٣- الروتينون Rotenone

من السموم ذات الأثر البطيء على الحشرات. وهو يعمل كسم بالملامسة، وسم معد، وليس له تأثير مدخن. وهو سم عصبي.

* التأثير على الحشرات

تختلف طريقة دخول السم باختلاف طبيعة الحشرة، فهو ينجح كسم بالملامسة في الحشرات الرخوة، مثل المن، بينما لا يؤثر كسم بالملامسة في الحشرات ذات الكيوتيكل الصلب، مثل الخنافس، والتي تعتبر ذات حساسية عالية للبيرثرين. ويحقن هذه الحشرات بالروتينون يحدث الموت، مما يثبت أن الكيوتيكل المقوي هو العامل المسبب للمقاومة. ويعمل الروتينون كسم فعال ليرقات حرشفية الأجنحة والخنافس، ولو أنه في حالة يرقات Prodenia وجد أنه يمر خلال القناة الهضمية، دون أن يهضم أو يمتص معظمه، حيث لوحظ أن كمية السم التي تخرج من البراز تعادل الكمية التي تناولتها الحشرة.

أعراض التسمم في الحشرات

(أ) الأعراض الخارجية

يظهر تتابع أعراض السمية في دودة الحرير وأبي دقيق الخبازي عند معاملتها بالروتينيون بالملامسة على النحو التالي:

١- اليومين الأوليين: خمول وامتناع عن تناول الطعام.

٢- من ٢-٦ أيام تسكن الحشرات.

٣- من ٦-٨ أيام شلل مصحوب بارتخاء كامل في العضلات.

٤- يغمق لون الدم، ويجف الجلد، ويستمر نبض القلب ببط، ويحدث الموت تدريجيا بتآكل الأجزاء الخارجية للجسم، وذلك قبل أن يتوقف القلب عن النبض. وقد تكون أسباب الوفاة نتيجة التأثير المثبط لميكانيكية التنفس.

(ب) الأعراض الداخلية

يظهر نقص في معدل استهلاك الأكسجين في الحشرات المسممة بالروتينون، مثل: يرقات حرشفية الأجنحة، والصراصير. وقد يرجع ذلك إلى انخفاض في ميكانيكية التنفس، كما أن له تأثيرا على معدل ضربات القلب كما في الشكل التالي، حيث يلاحظ في ديدان الحرير المعاملة بالروتينون الأعراض التالية:

- فترة الخمول Latent period تستغرق حوالي ٤٠ دقيقة وخلال هذه الفترة لا يلاحظ أي تأثير للسم، ولكن نهاية هذه الفترة توضح انخفاضا في معدل ضربات القلب عن الحالة العادية (٧٠ ضربة/دقيقة).
- فترة التهيج Excitation period تستغرق حوالي ١٠ دقائق، وفيها تكون الحشرة في حالة نشاط زائد. ويلاحظ أن معدل النبض غير منتظم.
- فترة عدم القدرة على تنسيق الحركات العضلية (التخلج أو الهزاع) Ataxia period تستغرق ١٠ دقائق، وفيها ينخفض معدل النبض إلى ٢٠ ضربة/دقيقة.
- فترة الشلل Paralysis period وفيها يستمر المعدل كما سبق (٢٠ ضربة/دقيقة)، ويظهر انخفاض مشابه في التنفس عند معاملة الروتينون لحشرة الصرصور الشرقي.

ويعتبر الروتينون مبيدا عصبيا مسببا للشلل، وقد وجد عند المعاملة بتركيزات عالية كافية لإحداث صدمة للذباب المنزلي توقف المخ، وتحلل الألياف Fibrolysis ، وظهور فراغات في الخلايا العصبية.

كما يتدخل في عملية تكوين مادة ATP ، وذلك عن طريق منع عملية الأكسدة اللازمة لتكوين هذه المادة. كما يرجع التأثير إلى توقف ميكانيكية التنفس كنتيجة لتأثير الروتينون على العضلات والأعصاب المتصلة بالجهاز القصبي، كما يثبط الروتينون عمليات الأكسدة في الميتوكوندريا.

* تأثيره على الحيوانات الراقية

سميته للثدييات والحيوانات ضعيفة، وتبلغ LD_{50} الفمية للفئران ١٣٢ ملليجرام/كجم. وهو سام للخنازير وشديد السمية للأسماك. فالإنسان قد يتحمل جرعة منه عن طريق الفم تصل إلى ٢٠٠ ملليجرام/كجم. وهو غير سام عن طريق الجلد، كما أنه يعتبر قليل الخطر عند تعاطيه عن طريق الفم. وتتوقف درجة السمية على الصورة الموجودة عليها، فالمحاليل الزيتية أكثر سمية من المعلقات الخشنة. وتعتبر مادة الروتينون ذات تأثير تخديرى لأعصاب الفقاريات، ويكون أوضح تأثيرا على عملية التنفس .. ويمتاز التسمم الحاد بالأعراض التالية:

أ- تنبيه يتبعه تثبيط للجهاز التنفسى.

ب- اختلال التوازن العضلى.

جـ- الموت نتيجة فشل التنفس.

ويسبب التسمم المزمن تعفنا فى خلايا الكبد.

ثالثا: المبيدات الكلورينية Chlorinated hydrocarbons

تتميز المبيدات الكلورينية بقدرتها على الذوبان فى الدهون، وعدم ذوبانها فى الماء وحينما تذوب فى الماء يمكن أن تمتص بسهولة خلال الجلد، ويقل معدل الامتصاص عند استخدام المبيد فى صورة صلبة. وتمتاز هذه المجموعة بقدرتها على الذوبان بسهولة فى جلد الحشرة، وضعف نفاذها خلال جلد الحيوان.

ونظرا لقدرتها على الذوبان فى الزيوت، فإنها تتراكم فى الأعضاء التى تحتوى على كميات كبيرة من الدهن، مثل الكبد، والطحال، والكلية، والغدد الجار كلوية، كما أنها توجد فى اللبن. وقد أظهر الفحص الذى يعقب الموت أن هناك مظاهر مرضية فى الأعضاء التى تنجح فى هدم المبيد Detoxification organ، مثل الكبد، وأيضا فى الأعضاء التى تتخلص من المبيد Elimination organ، مثل الكلية. وتظهر علاقة المبيدات الكلورينية بالأنسجة التى تحوى الدهون، مثل الجهاز العصبى.

أعراض التسمم الحادة يمكن تلخيصها فيما يلى:

١- الهياج غير الطبيعى Hyper excitability.

٢- الأرق Insomnia.

٣- التشنجات المركزية والطرفية Central and peripherl convulsions، والتى تؤدى إلى:

أ- زرقة البشرة الناتجة عن نقص الأكسجين فى الدم Cyanosis.

ب- الفشل فى التنفس Respiratory failure.

بينما تظهر أعراض التسمم المزمن على النحو التالى:

١- التهيج المعوي Gastro-intestinal irritation

٢- فقد الشهية Anorexia

٣- غثيان أو دوار Nausea

٤- النقص في الوزن Loss of weigt

٥- الإجهاد Fatigue

٦- الأنيميا Hypochromic

٧- الصداع Headache

كما تؤدي هذه المبيدات إلى حساسية القلب للتنبيه السمبثاوي، والذي يتنج غالبا بتأثير هرمون Epinephrine ويوضح الجدول التالي (جدول ١٣) الجرعات المميتة Fatal doses لبعض المبيدات الكلورينية العضوية.

المبيد	الجرعة الفمية الحادة LD50 ملليجرام/كجم	الجرعة الجلدية الحادة LD50 ملليجرام/كجم
Dulan	٣٠٠	-
DDT	٤٠٠	–
DDD	٣٠٠٠	–
DFDT	١٠٠٠	–
Dilan	١٠٠٠	–
Kelthane	٨٤٢ — ٦٦٨	١٨٧٠ (الأرانب)
Methoxy chlor	٦٠٠٠	–
Neotran	٥٠٠٠	–
Ovotran	٢٠٠٠	–
Perthane	٨١٧٠	–
Prolan	٤	–
Tedion	>١٤٧٠٠	>١٠٠٠٠ (الأرانب)

الجرعات المميتة عن طريق الفم والجلد لبعض المبيدات الكلورينية

ولم نعرف أي مضادات للتسمم بالسموم الكلورينية العضوية. وعموما.. يجري غسيل للمعدة Stomach levage ، كما يتم تناول المسهلات Cathartic ، مثل الزيوت المعدنية، وكبريتات الصوديوم لمنع امتصاص السم في الأمعاء.وعند حدوث التشنج يحقن المصاب بمادة Pentobarbital في الوريد لوقف التشنج، كما يتم تناول جرعات كبيرة من الفيتامين كمصدر غذائي غني بالبروتين والكربوهيدرات والكالسيوم. ونظرا لسمية هذه المجموعة الشديدة ضد الثدييات وميلها للتخزين في الأنسجة الحيوانية وتضخمها البيولوجي بالإضافة إلى بقائها البيئي العالي، فهناك محاذير وقيود شديدة على استخدامها.

نماذج السمية النوعية لبعض مبيدات هذه المجموعة

١- الـ د.د.ت D.D.T

يعتبر الـ D.D.T سما عصبيا بطيء التأثير نسبي في القتل، وهو فعال جدا ضد الحشرات ذات الهيكل الكيتيني Chitinous skelton، مثل البعوض (يرقات وحشرات كاملة، والذباب، والفراشات، ويتم رشه على السطوح، وله أثر باق يمتد لمدة ٦ أسابيع على الأقل، وهو مبيد بالملامسة يمتص خلال الجليد، ولا يعتبر الجلد حاجزا واقيا لدخول المبيد، حيث أن الجرعة السامة عن طريق الملامسة تعادل الجرعة السامة اللازمة بالحقن، بالإضافة إلى ذلك..فإن مادة الكيتين لها قابلية للتوافق وامتصاص الـ D.D.T، ومن هنا فإن درجة الحساسية أو المقاومة لهذا المركب ترجع إلى وجود أو غياب مادة الكيتين في الأنواع المختلفة من الحشرات، كما أن لحجم المساحة المعرضة من الكيوتيكل

تأثيرا هاما في درجة سمية الـ D.D.T للحشرات، حيث تتناسب نسبة الموت طرديا مع المساحة المعاملة بالمبيد. ومن المعروف أن مبيد الـ D.D.T ينتقل بعد تخلله للجلد إلى الجهاز العصبي الطرفي.

*** طريقة تأثير مركب الـ D.D.T على الحشرات Mode of action of DDT**

هناك الكثير من النظريات التي تفسر طريقة الـ D.D.T ومشابهاته.

وأهم هذه النظريات هي:

١- يعتبر الجهاز العصبي العضلي ومراكز التقاء الأعصاب (الشبكات العصبية) هي أهم أماكن تأثير الـ D.D.T، كما لوحظ أن محاور الخلايا العصبية قد تتأثر أيضا بالمبيد تحت ظروف التركيزات المتوسطة.

٢- لم تظهر الدراسات البيوكيميائية أي تداخل واضح للـ D.D.T مع النظام الإنزيمي المتخصص. وقد أوضحت الدراسات الخاصة بالنشاط الكهربي للأعصاب المعاملة بالـ D.D.T أن الموت يرجع إلى الخلل في أداء الجهاز العصبي الوظيفي، حيث يؤدي الـ D.D.T إلى زيادة حدة التيارات العصبية المتوجهة إلى الجهاز العصبي المركزي، والتي تنبه الخلايا العصبية الحركية بشكل غير طبيعي، مما يؤدي إلى عدم التوافق في النشاط العصبي الحركي، والذي يتناسب طرديا مع تركيز المبيد.

٣- اقتراح أن الـ D.D.T ومشابهاته على إذابة السطح الليبيدي للمحور العصبي، مما يؤدي إلى تشويه الغشاء المسئول عن النشاط الذاتي.

٤- لوحظ أن مركب الـ D.D.T يؤدي إلى نقص نفاذية أيون الكالسيوم داخل العصب، كما أن زيادة أيونات الكالسيوم في الوسط تضاد سمية مركب الـ D.D.T، وبالتالي فإن نقص أيونات الكالسيوم تشابه تأثير الـ D.D.T، حيث أن استمرار خروج السيالات العصبية يتناسب عكسيا مع تركيز أيونات الكالسيوم.

٥- أشار البعض إلى أن الـ D.D.T يرتبط بليبوبروتين الغشاء العصبي.

٦- من أهم نظريات تفسير فعل الـ D.D.T هي التي تشير إلى أن الـ D.D.T يزيد الجهد السالب بعد الموجب، والذي يرتبط بانبعاث البوتاسيوم في الصراصير والذبيبات، مما يؤدي إلى تثبيط انطلاق البوتاسيوم. وقد ظهر التركيز العالي للبوتاسيوم يقلل من فعل الـ D.D.T على العصب. كما أن مركب الـ D.D.T يزيد من نفاذية أيون البوتاسيوم في الجهاز العصبي للصرصور.

٧- أشار Holan عام (١٩٦٩) إلى أن نشاط الـ D.D.T يعتمد على شكل الجزئ، حيث ترتبط الحلقتان العطريتان للمركب بالجزء البروتينى من غشاء المحور العصبى، بينما يتداخل الجزء القمى، والذى يحوى مجموعة (CCL_3)، مع التوصيل العصبى الطبيعى للمحور.

٨- هناك توافق أو تجاذب بين الـ D.D.T وكولسترول الأنسجة، والذى يوجد فى صورة معقدة مع بعض الليبيدات الموجودة فى الخلية العصبية، مما يسبب حالة الهياج Excitability.

٩- تشير بعض النظريات إلى أن الـ D.D.T يثبط بطريق غير مباشر فعل إنزيمى السيتوكروم أكسيديز Cytochrome oxidase، والسكسنيك ديهيدروجينيز Succinic dehydrogenase.

١٠-أشار Koch عام ١٩٦٩ إلى أن قدرة الـ D.D.T على تثبيط إنزيمات ATP ترجع إلى عدم التوازن الأيونى الذى يحدث التسمم العصبى.

١١-هناك نظرية تشير إلى أن حقن دم الحشرات والحيوانات المسمم بمبيد الـ D.D.T فى حشرة أخرى غير معاملة يؤدى إلى موتها، مما يظهر وجود مواد سامة فى الدم. واقترح أن هذه المواد هى كارنتين Carnitine، داى تيروبتين Dyterobetaine، والكريتوبتين Cretobetaine، إلا أن هذه المواد السامة يمكنها أن توجد فى دم الحشرات المسممة بمركباتت أخرى، مثل الديلدرين.

أعراض تسمم الحشرات بالـ D.D.T

أ- أعراض التسمم الخارجية

تدل الأعراض النموذجية للتسمم بالـ D.D.T فى الحشرات على أن التأثير يكون على الجهاز العصبى، ويظهر تتابع الأعراض على النحو التالى:

١- ارتجافات فى جميع أجزاء الجسم والأطراف تسمى DDT-jitters.

٢- عدم انتظام الحركة، أو قد تنتظم لدرجة أن إحداث أى صوت أو حركة خارجية يؤدى إلى إظهار نشاط غير عادى على الحشرة، بحيث

تنقلب الحشرة على ظهرها، ثم تستوى مرة ثانية فى حركات متتابعة، حتى تفشل فى الاستواء، كما تفقد السيطرة على أرجلها.

٣- تظل الأرجل فى رجفات سريعة، وينبض القلب حتى الموت الذى يتم عادة بعد ٢٤ ساعة من بداية ظهور الأعراض. وعموماً.. فإن التسمم بالملامسة يؤدى إلى سرعة موت الحشرة (١٢ ساعة)، بالمقارنة بالتسمم عن طريق المعدة (١٧-٢٤ ساعة).

ب- أعراض التسمم الداخلية.

تظهر نتيجة التسمم بال D.D.T مجموعة من الأعراض المرضية، معظمها ينصب على الأعصاب، منها:

١- ذوبان جزئى فى مجارى الألياف العصبية.

٢- تحلل الأنوية فى المخ والعقد العصبية الصدرية، وكذا تكتل كروماتين الأنوية فى الألياف العصبية.

٣- تكسر وتحلل أجسام جولجى فى الخلايا العصبية عند مرحلة الصرع، وتختفى هذه الأجسام بعد الموت.

٤- لوحظ أن مركب الـ D.D.T يزيد من استهلاك الأكسجين بشكل حاد فى جميع الحشرات التى تمت دراستها. ويرتبط زمن حدوث أقصى زيادة فى الاستهلاك مع أعلى مستوى فى شدة الارتجافات، ويرجع ذلك إلى أن النشاط العضلى الزائد الناتج من الفعل العصبى الحاد نتيجة المعاملة بالـ D.D.T يحتاج إلى معدلات عالية من الأكسجين.

* سمية الـ D.D.T للثدييات Mammalian toxicity of DDT

يحدث التسمم بالـ D.D.T نتيجة لدخول المبيدات في الجسم، إما عن طريق الفم، أو الجلد، أو التنفس، وبذلك تختلف الجرعة السامة باختلاف طريقة الدخول. وعموماً.. فإن الجرعة السامة عن طريق الجلد توازى ٤ أمثال الجرعة السامة عن طريق الفم، كما تختلف الجرعة باختلاف نوع الحيوان، وكذلك باختلاف الخواص الطبيعية للمادة.

أ- التسمم عن طريق الفم

تقدر الجرعة LD_{50} الحادة عن طريق الفم Acute oral للإنسان بحوالى ١٥٧ ملليجرام/كجم، بينما تصل إلى ٢٥٠ ملليجرام/كجم في الفئران، حيث إنها تعتبر أكثر الحيوانات حساسية. علاوة على ما سبق.. فإن كمية الجرعة السامة تختلف حسب نوع الغذاء، حيث تزداد السمية وتنخفض الجرعة السامة في الأغذية الدهنية، وذلك لقدرة المبيد على الذوبان في الدهون.

ب- التسمم عن طريق الجلد

تقدر LD_{50} لإناث الفئران ٢٥١٠ ملليجرام/كجم. ويحدث التسمم بمبيد الـ D.D.T عن طريق الجلد إذا عومل على حالة محلول زيتى، أو مذاب في مذيب عضوى، حيث يمكن للمادة أن تمتص خلال الجُليد، في حيث أن مساحيق التعفير تكون غير سامة. وعموماً.. يعتبر الـ D.D.T أقل المبيدات الكلورينية العضو ية سمية على الثدييات عن طريق الجلد، حيث إن تركيز ٨٪

من الـ D.D.T في صورة مستحلب لم يسبب أى ضرر لحيوانات المزرعة في حيث أن مثل هذا التركيز في مبيدات كلورينية أخرى، مثل الكلوردان، التوكسافين، واللندين قد يؤدى إلى الموت.

جـ- التسمم عن طريق التنفس

تعتبر الأضرار الناتجة عن استنشاق الـ D.D.T غير هامة، حيث إن التركيز اللازم لإحداث التسمم هو ٢٠ ملليجرام/لتر. وهذا التركيز يوازى ٤٠٠٠ التركيز اللازم لمكافحة الحشرات (٠,٠٠٥ ملليجرام/لتر).

أعراض التسمم بالـ D.D.T في الثدييات

أ- أعراض التسمم الحاد

في حالة الجرعات الكبيرة تظهر أعراض التسمم بعد ٣٠ دقيقة، وأحيانا بعد ٢-٣ ساعات. وتظهر أعراض التسمم الحاد على النحو التالى:

١- فقدان الشهية Anorexia.

٢- نقص الوزن Loss of weight.

٣- الهياج الزائد Hyper excitability.

٤- ارتجافات وتشنجات Tonic and Clonic Convulsions.

٥- شلل Paralysis.

٦- الموت نتيجة لعدم القدرة على التنفس Death by respiratory failure.

وتقدر الجرعة المميتة للإنسان بحوالى ٣ جم، وتعزى أعراض التسمم الحاد فى الثدييات إلى اضطراب الجهاز العصبى المركزى، حيث يبدو أن المخيخ والمراكز الحركية العليا فى منطقة القشرة المخية تمثل مراكز التأثير.

ب- أعراض التسمم المزمن

يمثل التسمم المزمن بمركب D.D.T خطراً كبيراً، فعند تغذية الفئران بجرعة قدرها ٥-١٠ أجزاء فى المليون تؤدى إلى تغيرات ميكروسكوبية فى الكبد، حيث تظهر البقع السوداء نتيجة موت خلايا النسيج necrosis مع تحلل المخيخ. كما يقل عدد كرات الدم البيضاء، بالإضافة إلى زيادة وزن الكبد بنسبة ٤٠٪. علاوة على ذلك.. فقد يظهر تآكل فى العضلات مع تحلل الغدد الدرقية وتلف المبايض. وقد يظهر الـ D.D.T أو مشتقاته فى اللبن أو البول.

وتظهر أعراض التسمم المزمن الخارجية على النحو السابق ذكره عند الحديث عن المبيدات الكلورينية بوجه عام.

٢- الميثوكسى كلور Methoxy chlor

أحد مشابهات الـ D.D.T، وهو أقل منه سمية، أى أنه أكثر أمانا. وتقدر LD_{50} للفئران بحوالى ٦٠٠٠ مجم/كجم. تبلغ سميته ١/٤ سمية الـ D.D.T ضد الثدييات، ولا يخزن بدرجة واضحة فى الأنسجة الدهنية. وقد يرجع إلى هدم المركب وتحلله فى جسم الحيوان. وأعراض التسمم هى نفسها أعراض التسمم العامة للمركبات الكلورينية.

٣- الروثان Rhothane

تبلغ سميته ١/٥ سمية الـ D.D.T في حالة التسمم المزمن، ويخزن في الدهن بتركيزات أعلى من الـ D.D.T، ويتحول إلى DDA، ويتخلص منه في البول، ويسبب اضمحلال وتحلل قشرة غدة الأدرينال.

٤- سادس كلوريد البنزين BHC

تبلغ الجرعة LD_{50} الفمية في الفئران ٨٨-٩١ مللجم/كجم. ولهذا المركب أربعة مشابهات والمشابه جاما (Linadane) أهم هذه المشابهات، ويوجد بنسبة ١٠-١٢٪، وهو أكثر سمية عن غيره من المشابهات، ويمتص أساسا خلال الجلد والمعدة، وليس له صفات الثبات السمي. وهو أكثر أمانا من الـ D.D.T، بينما تبلغ سميته حوالى ٥ مرات قدر الـ D.D.T، و١٨ مرة قدر البيرثرين. ويبدو أن تأثيره يكون على الجهاز العصبي المركزي في الحشرات. ويسبب سادس كلوريد البنزين الأعراض التالية للثدييات:

١- تقلص عضلي متقطع Intermittent muscle spas.

٢- غثيان أو دوار Nausea.

٣- تشنجات Convulsions.

٤- الفشل في التنفس Respiratory failure.

وتختلف أعراض سمية مشابهات BHC في الثدييات، حيث يسبب الندين تشنجات وحساسية فائقة متبوعة بغيبوبة Coma. أما الشبه β،δ فهو

يسبب غيبوبة، دون أن ينبه الجهاز العصبى المركزى. وتظهر أعراض التسمم باللندين بعد ١-٢ ساعة، ويتبعه الموت بعد ٢٤ ساعة. يتم التخلص من اللندين فى البول والبراز، ويظهر أيضا فى اللبن. ويتم التخلص من التركيزات فى حدود ١٠٠-٥٠٠ جزء فى المليون بعد أسبوعين. ويسبب التسمم باللندين تغيرات باثولوجية فى الكبد. وقد يسبب تحللا للقنوات الكلورية، والمثانية البولية، والمعدة، والقناة الهضمية، والقلب، وقد يحدث نزيفا للرئة.

٥- الكلوردان Chlordane

يفقد المبيد سميته بعد الرش بحوالى ١٢ أسبوعا. تبلغ سميته حوالى ٢/٣ الـ D.D.T وتظهر الأعراض بعد حوالى ٤٥ دقيقة فى صورة: (وتبلغ LD_{50} الفمية فى الفيران ٤٥٧-٥٩٠ ملليجرام/كجم).

١- فقدان الشهية Anorexia.

٢- العمى Blindness.

٣- عدم القدرة على تنسيق الحركات العضلية Ataxia.

٤- تشنجات Convulsions.

٥- زرقة البشرة الناشئة عن نقص الأكسجين Cyanosis، ويحدث الموت فى أغلب الأحوال بعد ٣-٤ أيام. وإذا تمكن الحيوان من أن يتحمل الجرعة المميتة لمدة ٦ أيام، فإنه قد يتمكن من الشفاء.

٦- الهبتاكلور Heptachlor

وتبلغ سميته حوالى ٤-٥ مرات سمية الكلوردان، ومتبقياته أقل خطورة. وتصل الجرعة الفمية الحادة للفئران حوالى ١٠٠-١٦٢ ملليجرام/كجم، بينما تبلغ الجرعة الحادة عن طريق الجلد LD_{50} للفئران ١٩٥-٢٥٠ ملليجرام/كجم.

٧- الألدرين Aldrin

تبلغ LD_{50} الحادة الفمية ٦٧ ملليجرام/كجم. ويسبب المبيد هياجاً للقناة الهضمية Gastro intestinal irritation، وإسهالاً Diarrhea، واختلالاً حركيا Incoordination، والتهيج الزائد Hyperirritability، والتشنج Convulsions، ثم الموت Death. وتظهر هذه الأعراض بعد حوالى ١-٤ ساعات من الحقن بالجرعة المميتة، وتحدث الوفاة بعد ٢٤ ساعة. يمتص هذا المركب خلال الجلد، ويسبب تسمما مزمنا مصحوبا بعفن فى الكبد، وتحلل الكلية، والمخ، واحتقان الشعب الهوائية Pulmonary congestion، والاستسقاء Edema.

٨- الديلدرين Dieldrin

تبلغ الجرعة الفمية الحادة LD_{50} للفئران ٤٦ ملليجرام/كجم، بينما تبلغ الجرعة الحادة عن طريق الجلد LD_{50} ١٠٠-١٢٠ ملليجرام/كجم. وأعراض التسمم المزمن هى: فقد الشهية، ونقص الوزن، وتشنجات.

٩- الإندرين Endrin

الجرعة الفمية الحادة LD_{50} للفئران تبلغ ٧,٥-١٧,٥ ملليجرام/كجم، بينما تبلغ الجرعة الحادة عن طريق الجلد LD_{50} ١٥ ملليجرام/كجم. ولذا يعتبر الإندرين أكثر سمية للثدييات من الديلدرين. ونظرا لمسيته العالية يحظر استخدامه فى كثير من الدول. ونظرا لقلة ذوبانه فى الماء، فإن متبقياته تستمر لفترة طويلة على النبات.

١٠- التوكسافين Octachloro comphene (Toxaphen)

الجرعة الفمية الحادة للفئران عن طريق الفم LD_{50} ٨٠-٩٠ ملليجرام/كجم، والجلدية ٧٨٠-١٠٧٥ مللجم/كجم، وهو أكثر المبيدات الكلورينية قدرة على إحداث التسمم الحاد، وأقلها فى إحداث التسمم المزمن. وقد يرجع ذلك إلى هدم المركب فى الكبد، وإفرازه فى البول واللبن. ويمكن تلخيص أعراض التسمم فى زيادة إفراز اللعاب، والارتجافات، والتشنجات، ثم الموت نتيجة عدم القدرة على التنفس. وتظهر التغيرات التشريحية فى صورة تحلل الكلية وفصوص الكبد، وكذا تبقع الكبد وتعفنه. وتظهر هذه الأعراض بعد ساعة من الحقن، ثم يحدث الموت بعد ٤-٢٤ ساعة بعد تعرض الحيوان للجرعة المميتة.

رابعا: المبيدات الفوسفورية العضوية

Organophosphorus insecticides

تعتبر من أكثر مجاميع المبيدات الحشرية فاعلية ضد الحشرات. وأول من اكتشفها العالم الألمانى Gerhard schradr، حيث لاحظ الخواص الإبادية لهذه المجموعة، وذلك خلال الحرب العالمية الثانية. وقد اشتقت سلسلة من المركبات الفوسفورية العضوية أطلق عليها (G-gases) أو غازات الأعصاب Nerve gases. ومن حسن الحظ لم تستعمل هذه الغازات خلال الحرب العالمية الثانية، وإنما استخدمت بعذ ذلك فى مجال مكافحة الآفات.

* تأثير المبيدات الفوسفورية العضوية على الحشرات

تعتبر المبيدات الفوسفورية العضوية سموما عصبية، وتمتاز بأنها ذات تركيب كيميائى متشابه، إذ يمكن اعتبارها مشتقات حمض الفوسفوريك، وعلى ذلك – فإن تأثيرها على الحشرات متشابهة إلى حد كبير، فهى سريعة المفعول، كما يمكنها أن تنفذ خلال جميع المنافذ (الفم – الجلد – الثغور التنفسية)، وتنتقل فى جسم الحشرة خلال الدم. والجهاز الحساس الذى يتأثر بالمبيد الفوسفورى، والذى يبدو أن تثبيطه يؤدى إلى موت الحشرة هو إنزيم الكولين إستريز Cholin esterase وعليه فإن درجة كفاءة المبيد تتوقف على قدرته على إيقاف عمل إنزيم الكولين إستريز.

وتظهر أعراض التسمم من النوع الكولينى Cholinergic بمجرد ملامسة المبيد للحشرة فى صورة:

١- زيادة فى التنفس.

٢- زيادة فى معدل ضربات القلب.

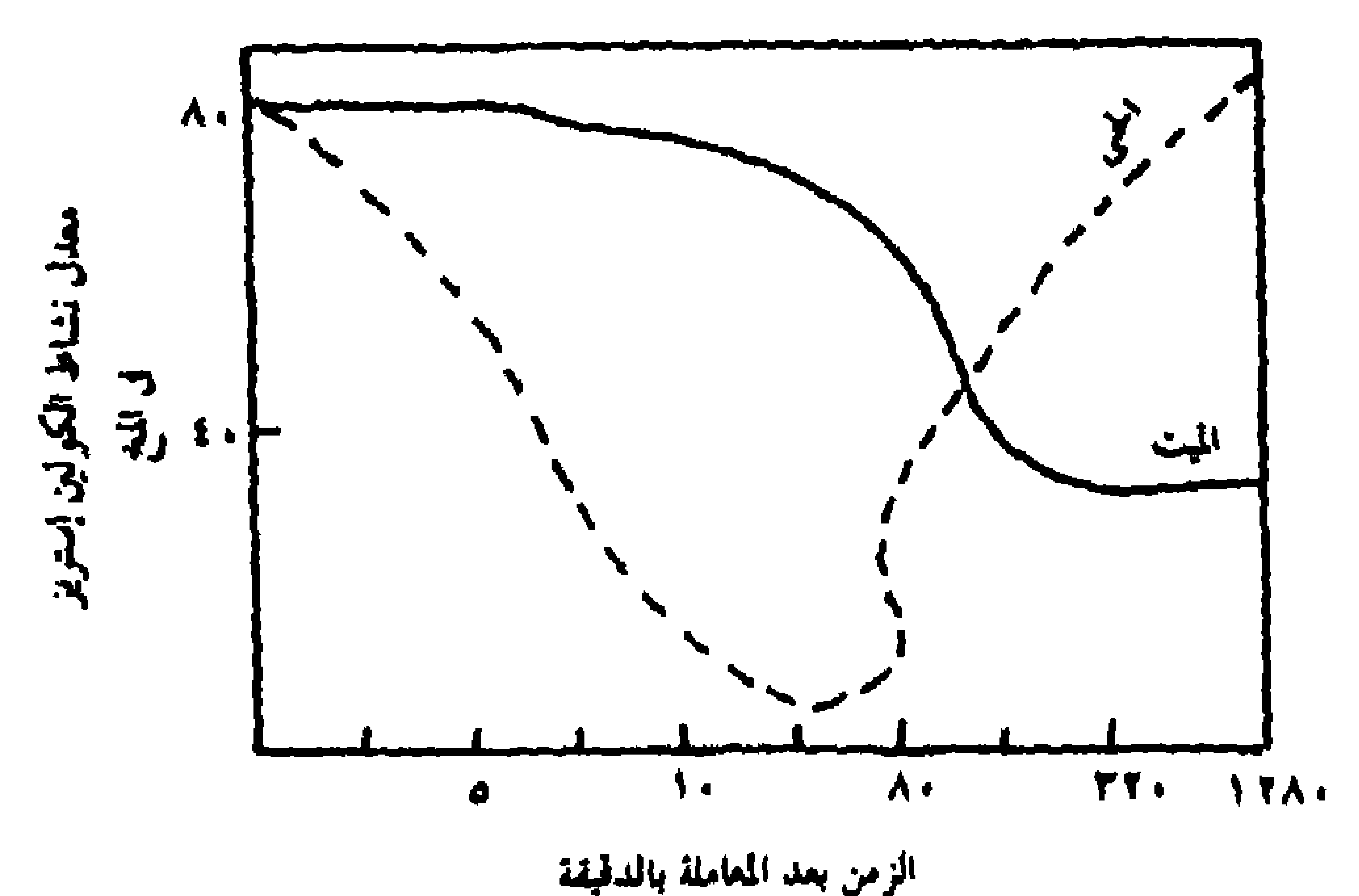
٣- حركة نشاط غير طبيعى.

٤- الارتجافات.

٥- الهياج.

٦- الشلل.

٧- الموت، والذى قد يتم خلال ساعات، حيث ينخفض مستوى الكولين إستريز بثبات بعد ساعة من المعاملة، ثم يرتفع مستواه مرة أخرى، وبثبات فى حالة الحشرات التى تنجو من الموت إلى أن يصل إلى مستواه الطبيعى كما فى الشكل (٩).



شكل (١٠): معدل تثبيط إنزيم كولين إستريز فى الذباب المنزلى المبيت والذى نجا من الموت بعد المعاملة باللاثيون بجرعة LD_{50}.

ملحوظة هامة

قد يكون اختلاف سرعة نفاذ المبيد داخل جسم الحشرة عاملا فى مقاومة الحشرة للموت، ولو أن جليد الحشرة لا يعتبر حاجزا فى طريق نفاذ الباراثيون إلى جسم الحشرة، وهو يشبه الـد.د.ت فى ذلك، حيث إن الجرعة القاتلة عن طريق الملامسة = الجرعة القاتلة عن طريق الحقن.

طبيعة فعل المبيدات الفوسفورية العضوية

Mode of action of organophosphates

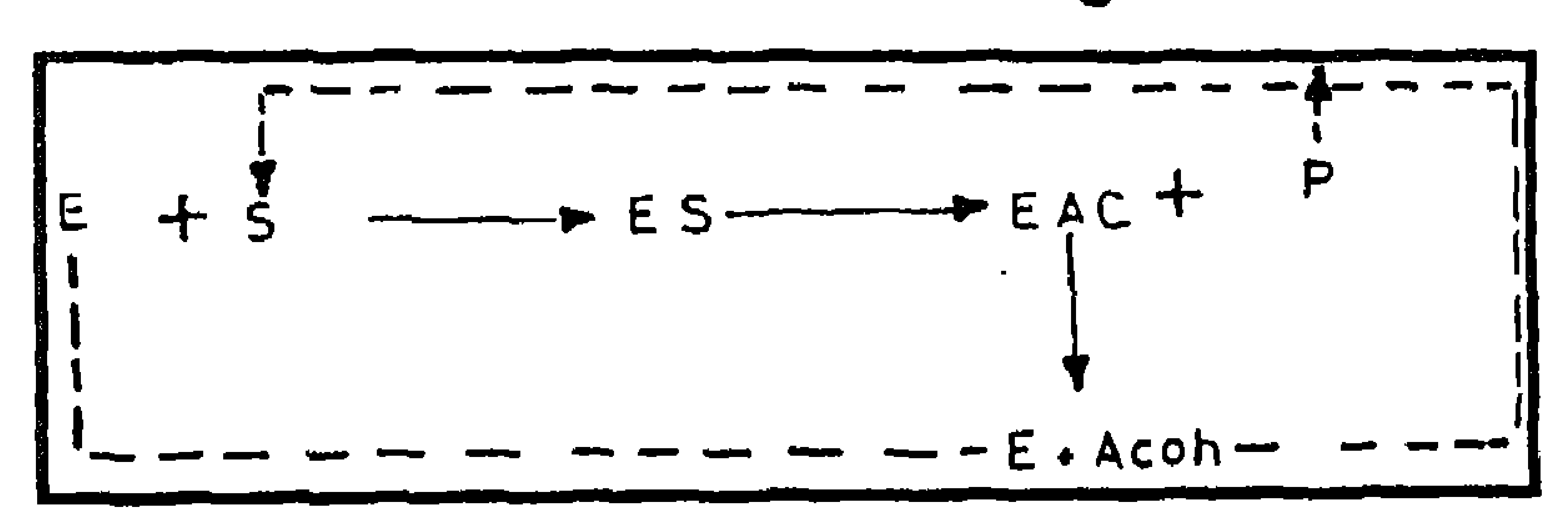
يعمل إنزيم الكولين إستريز على سرعة التحلل المائى للأسيتيل كولين Acetyl choline (Ach) والذى يفرز من نهايات الأعصاب، ويكون مسئولا عن نقل السيالات العصبية خلال مراكز الاشتباك العصبى. وإذا استمر تراكم إفراز الأستيل كولين، فإنه يؤدى إلى حدوث خلل فى نظام النقل العصبى، نتيجة لزيادة حدة وقوة السيالات العصبية، مما يؤدى إلى الموت.

وترجع سمية الثدييات نتيجة التعرض لمركبات مضادة لإنزيم الكولين إستريز، مثل مركب DFP إلى تراكم الأستيل كولين. وتسلك المبيدات الفوسفورية العضوية فى نشاطها الإبادى للحشرات نفس الطريق، حيث تثبط إنزيم الكولين إستريز فى الحشرات، والذى أثبت وجوده فى الأنسجة العصبية للحشرات. ويوجد هذا الإنزيم بكميات كبيرة فى الحشرات، بالمقارنة بالثدييات (الكمية منسوبة للوزن). وحتى الآن من الصعب إجراء دراسات كمية لطبيعة التفاعل بين الإنزيم والمثبط. وقد يرجع ذلك إلى عدم التواصل إلى الإنزيم فى صورة نقية تماما. وهناك بعض الإستريزات خلاف الكولين إسترز تثبط بفعل

المبيدات الفوسفورية العضوية، ومنها: الكيموتريسين Chymotrypsin، والإنزيم المحلل للبروتين Proteolytic enzyme.

فعل إنزيم الأسيتيل كولين إستريز

يوضح الشكل التخطيطى (١١) كيفية قيام إنزيم الأيتايل كولين إستريز بوظيفته، وفيه يكون الإنزيم E والمادة الخاضعة (الأسيتيل كولين) S معقد ES، والذى ينفصل إلى الكولين، Acetylate enzyme EAC، وفى المرحلة الأخيرة يحدث تحلل مائى، مع إعادة تكوين الإنزيم مرة ثانية بالإضافة إلى الخلات، والذى يكون مع الكولين مرة أخرى مركب الأسيتايل كولين.

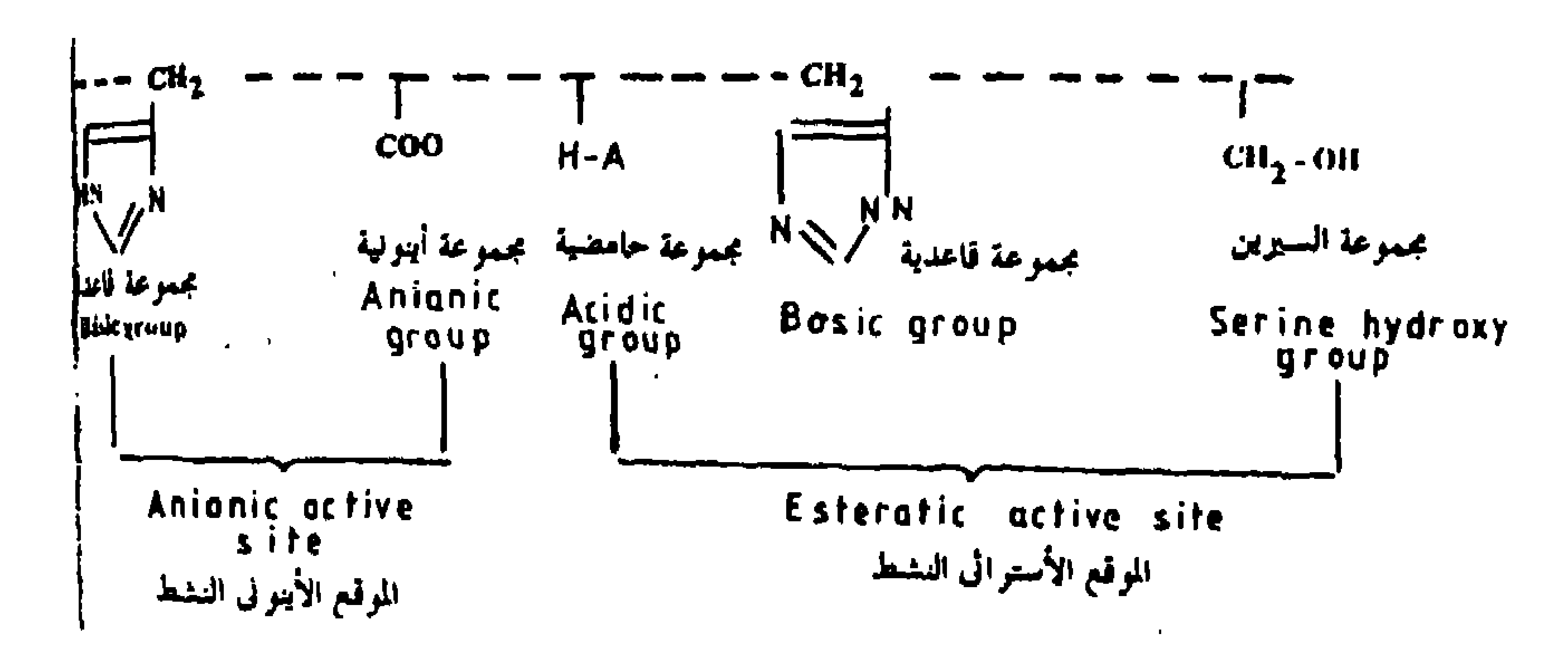


شكل (١١): رسم تخطيطى لوظيفة إنزيم الكولين إستريز

أ- الموقع الأنيونى Anionic site: وهو موقع يحمل شحنة سالبة، ويربط الجزء الكاتيونى Cationic part للمادة الخاضعة بقوى تسمى Coulomb Forces وهى فى العادة مجموعة كربوكسيل لحمض أمينى تركيبه العام Amino dicarboxylic acid.

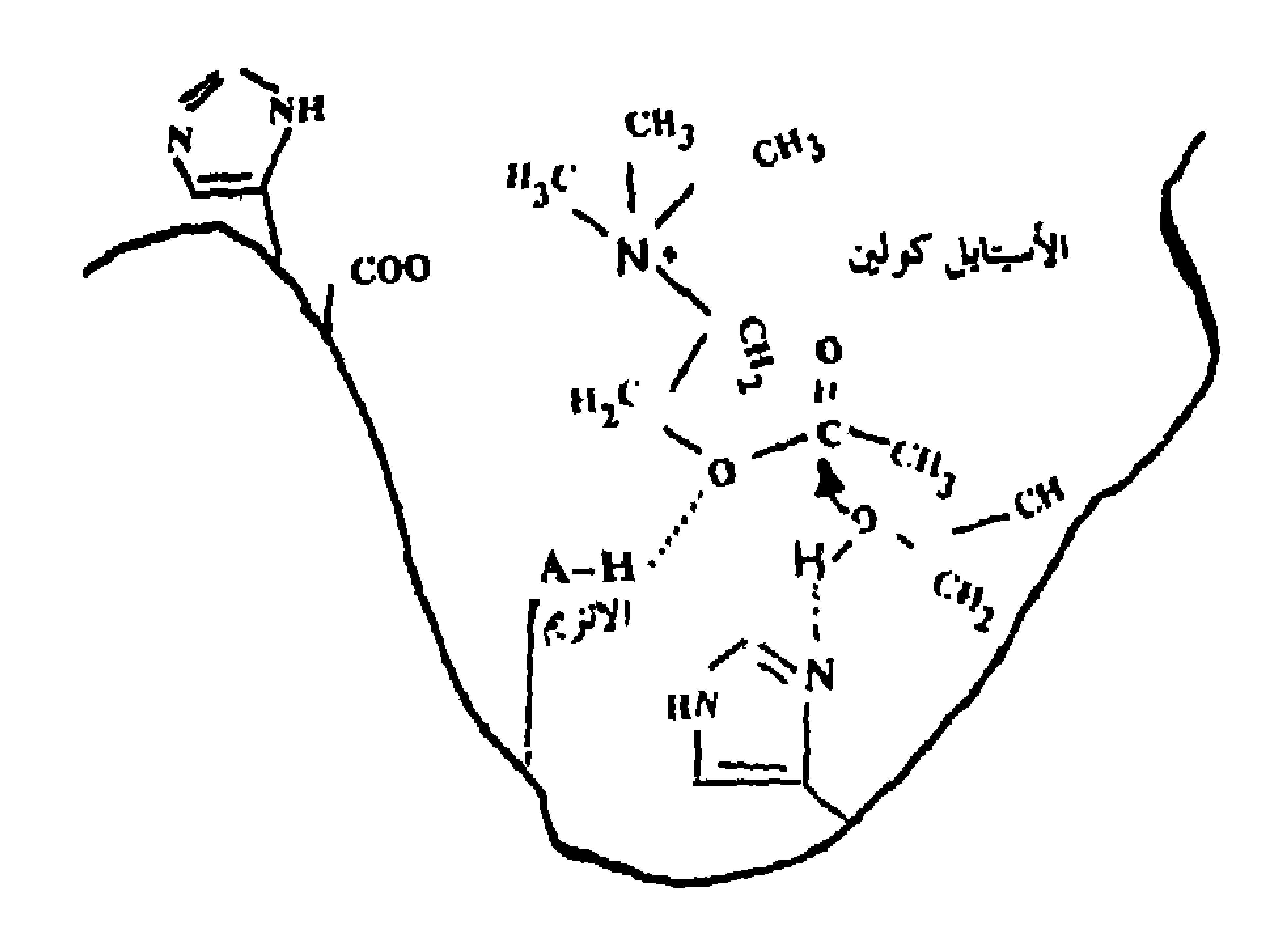
ب-الموقع الإستراتى Esteratic site: ويحتوى هذا الموقع على مجموعة كحول (للحمض الأمينى المتحول Serine) مع حمض نشط ومجاميع

قاعدية. وتكون المجاميع القاعدية غالبا حلقات إميدازول. وبأخذ شحنة البروتون، فإن حلقة من حلقات الإميدازول تنشط كحول الحمض الأميني السيرين إلى تكوين قادر على أن يحدث له عملية أستلة Acetylation. وبعد أن يحدث التغير الشكلي في الموقع النشط تقوم حلقة ثانية من الإميدازول بتسهيل التفاعل مع جزئ الماء. وتكون النتيجة وجود أيون هيدروكسيل يعمل على حفظ التحلل المائي لأسيتيل السيرين. أما المجموعة الحامضية في الجزء الإسترازي، فلم يحدد بعد دورها، وإن اقترح أن يكون دورها مماثلا لإعطاء أكسجين الإستر في مركب الأسيتيل كولين شحنة البروتون. وعموما .. يمكن القول إن الموقع الإستراتي هو المسئول عن تحليل مادة التفاعل (شكل١٢).

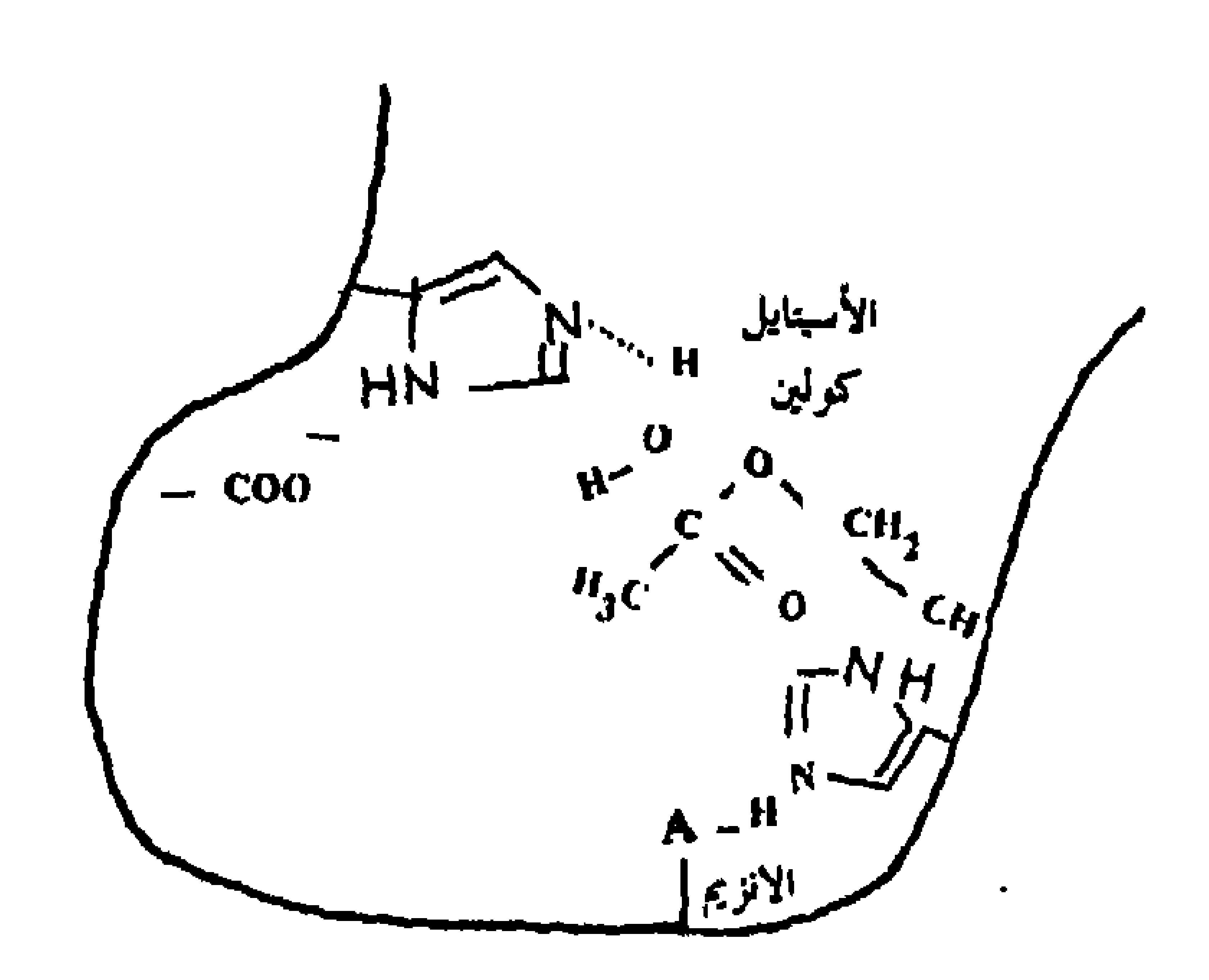


شكل (١٢): تركيب الأسيتيل كولين إستيريز.

ويوضح الشكل (١٣) معقد الإنزيم والمادة الخاضعة (الأسيتيل كولين) ES كما يوضح الشكل (١٤) عملية التحلل المائى لإنزيم الكولين إستيريز الذى حدثت له عملية أستلة Acetylated AchE.

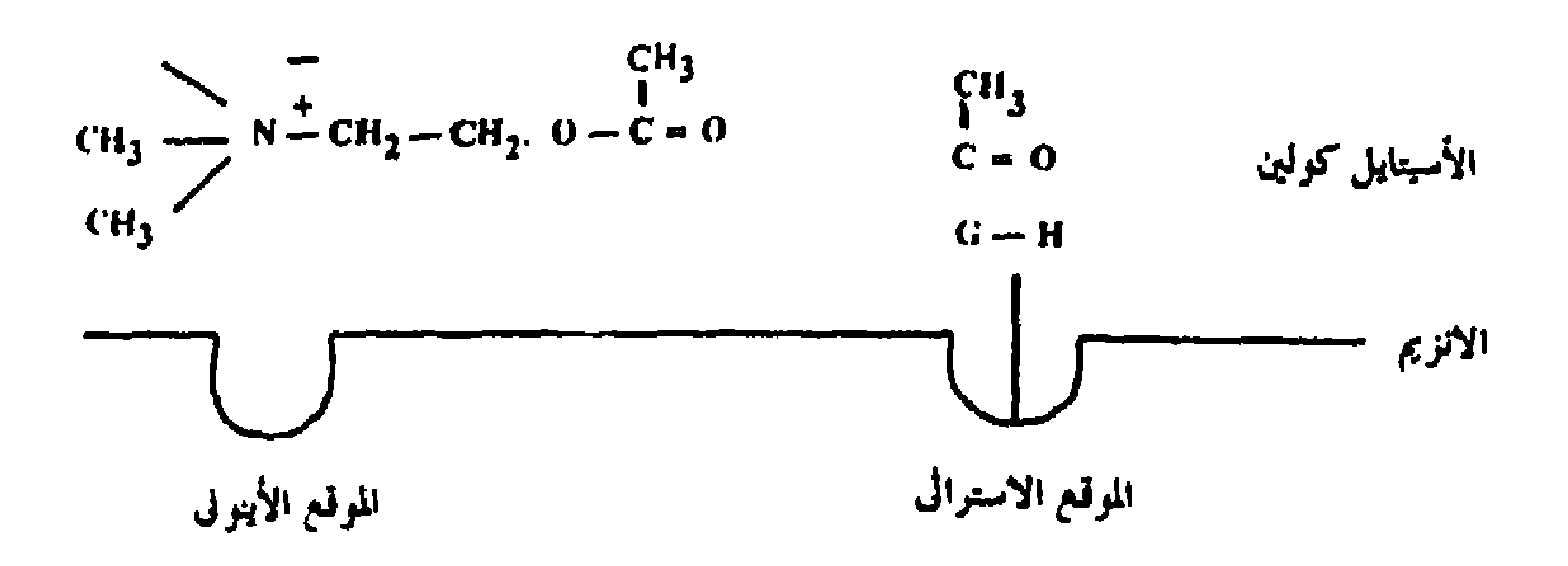


شكل (١٣): تكوين معقد الإنزيم ومادة التفاعل.



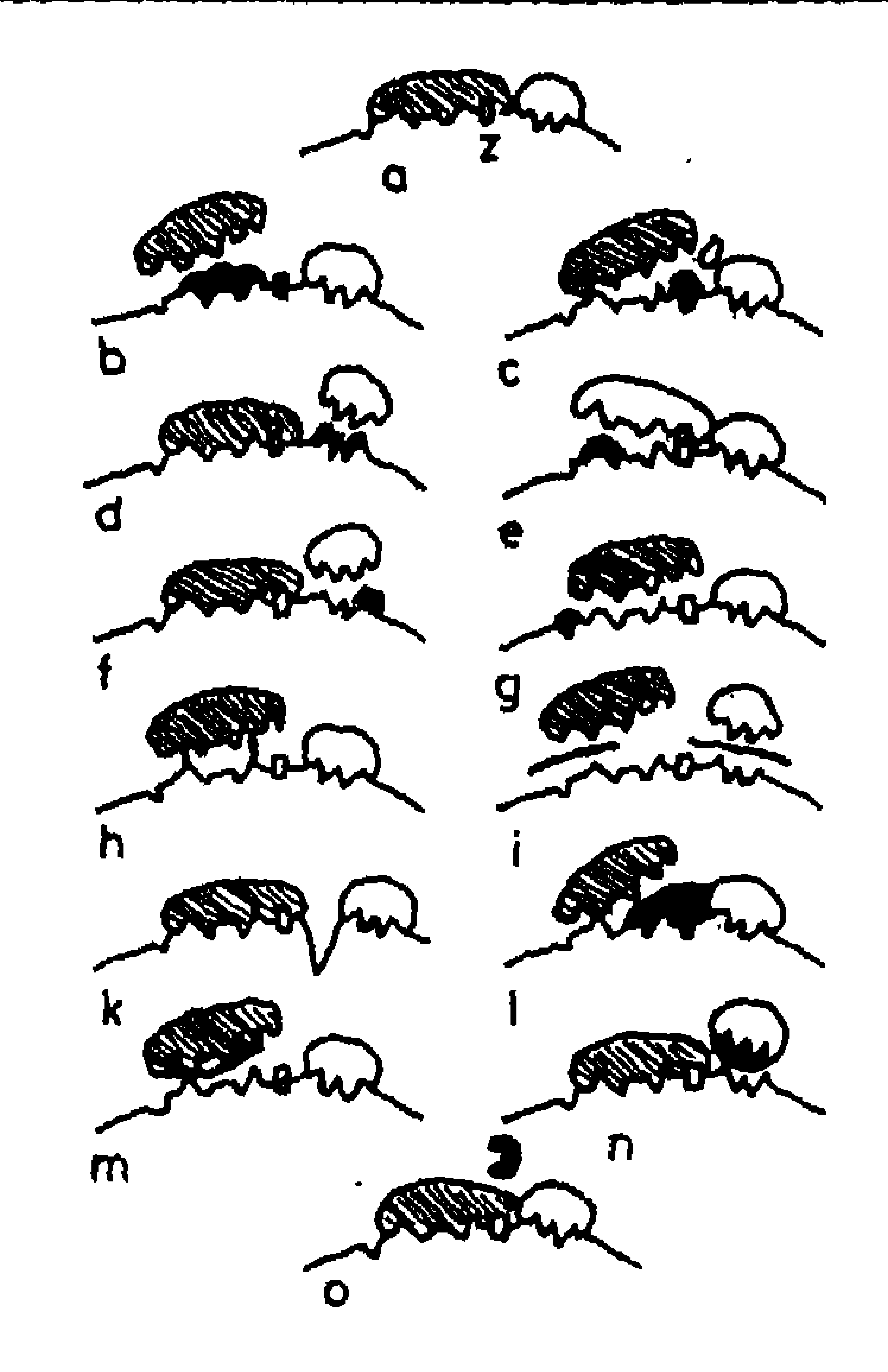
شكل (١٤): التحلل المائى لإنزيم الكولين إستيريز الذى حدثت له عملية أستلة.

والشكل (١٥) يوضح كيفية تداخل المثبط (المبيد) مع الإنزيم، وهى مأخوذة عن Leyden webb J ١٩٦٣.



شكل (١٥): كيفية تداخل المثبط مع الإنزيم.

وفى تصور العالم ليدين ويب تمثل x، y مادتين وسيطتين، أو مادة وسيطة واحدة ومرافقا إنزيميا، بينما z عبارة عن عامل مساعد ليس من الضرورة وجوده، مثل أيون أحد المعادن الذى يساهم فى ارتباط الوسيط الكيميائى على سطح الإنزيم. وفى جميع الحالات تمثل المادة المثبطة بجزئ مظلل بالسواد كما فى الشكل (١٦).



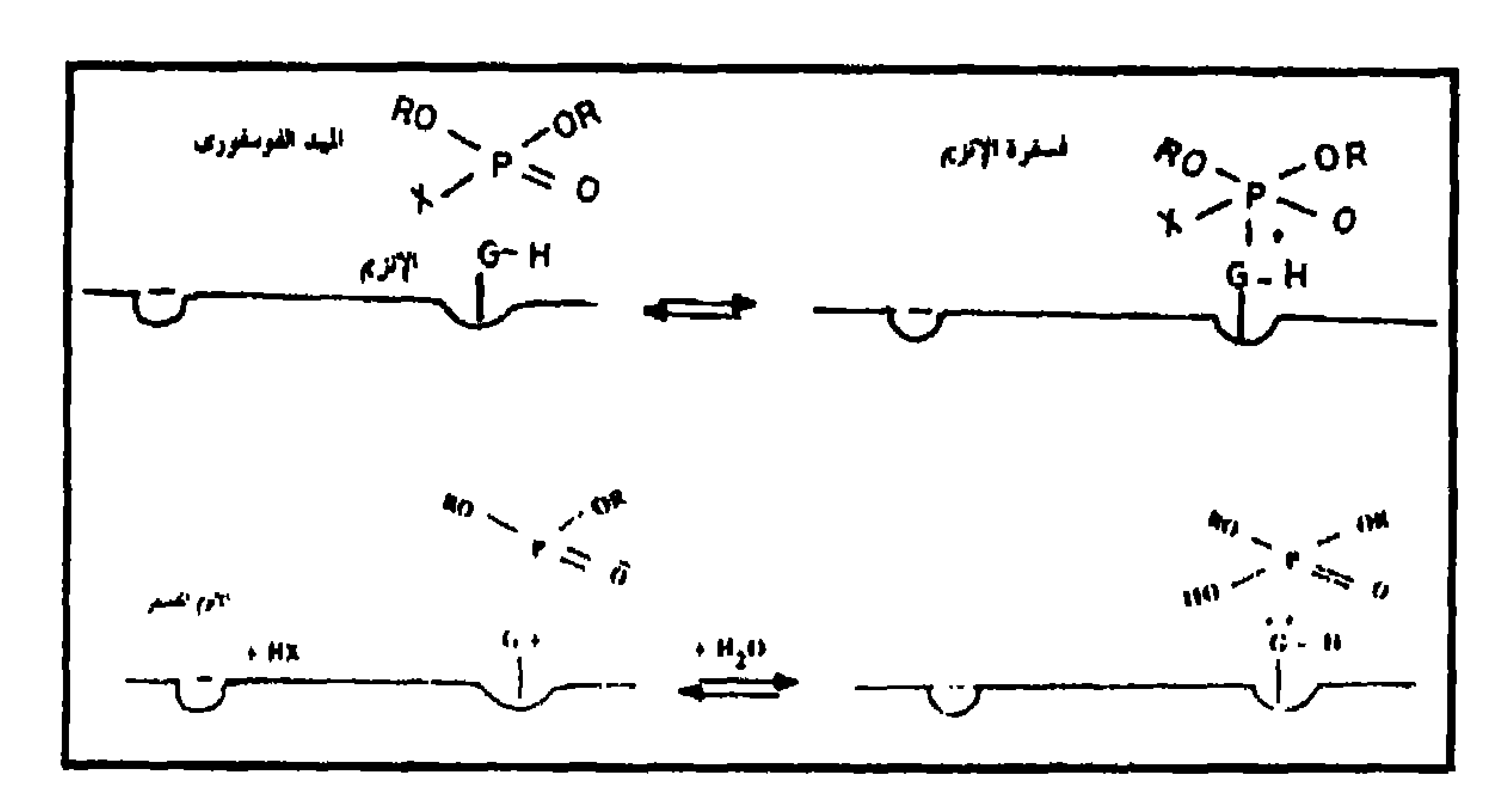
شكل (١٦): كيفية إيقاف وظيفة إنزيم الأسيتيل كولين إستيريز.

والحالة (a) تمثل التفاعل الإنزيمي العادى مع الوسيط الكيميائي ى غياب المثبط أو المادة السامة. والحالة (b) تمثل ما يحدث مع مثبط ذى تركيب كيميائي وصفات تماثل الوسيط الكيميائي، مما يسمح للمثبط أن يحل محل الوسيط على سطح الإنزيم. أما الحالة (c) حدث إحلال لجزء بسيط من سطح الإنزيم بما يتماثل مع تركيب المثبط وليس من الضرورى أن يحدث تعطيل مباشر للمراكز النشطة على سطح الإنزيم، كما فى التصور (g) حيث يكسر المثبط الروابط الأيدروجينية اللازمة للتفاعل العادي. والتطورات من h وحتى L

تمثل احتمالات التداخل بين المادة المثبطة ومعقد الإنـزيم والوسـيط الكيميـائي.

وجميع هذه التصورات قد تحدث بصورة جزئية أو كليـة، ويتوقـف ذلـك علـى مقدرة المثبط نفسه على تطـابق الترتيـب الخـاص بالوسـيط الكيميـائي، والمرافـق الإنزيمي، والعامل المساعد. وقـد يكـون التثبـيط عكسـياً أو غـير عكسـي. وهـذه الاحتمـالات كلـها تقـع فـي نطـاق الاجتهـاد العلمـي، وليسـت جميعـاً قاطعـة الحدوث.

وشكل (١٧) التالي يوضح خطوات تفاعل الإنزيم مع المبيدات الفسفورية العضوية. ففي المرحلة الأولى يتكون معقـد مـن الإنـزيم والمركـب الفسـفوري، ثـم تحدث فسفرة للإنزيم، ويطلق عليه "الإنزيم المفسفر". وفي النهاية يهاجم جزئ الماء الإنزيم المفسفر، محدثاً التحلل المائي. ويرجع الإنزيم لحالته الطبيعية بأخذ ذرة الأيدروجين، بينما يتحول المركب الفسـفوري إلى نـاتج تحلـل مـائي يأخـذ مجموعة الكربوكسيل.



شكل (١٧): خطوات تفاعل الإنزيم مع المبيدات الفوسفورية



ويحتاج تفاعل الاستعانة التلقائية لنشاط الإنزيم مدة أطول مما هو مطلوب لتحلل الإنزيم المرتبط بمجموعة الأسيتيل (الإنزيم المؤستل). ويتوقف حدوث الشفاء أو إعادة لنشاط على الترتيب الكيميائي وطبيعة المثبط. وإذا لم يحدث على الإطلاق أو حدث بدرجة يمكن اهمالها يطلق عملية التبيط أنها غير عكسية (irreversible)

سمية المبيدات الفوسفورية العضوية للثدييات

Mammalin toxicity of organophosphates

تختلف المبيدات الفسفورية العضوية من مبيدات شديدة الخطورة إلى أخرى آمنة. ويتوقف ذلك حسب التركيب الكيميائي للمبيد. وتتوقف سرعة الموت على مقدار الجرعة، فقد تحدث الوفاة خلال دقائق، وقد تصل إلى ساعات. وعموما .. فهذه أكثر سمية من الـ د.د.ت بحوالي ٢٠-٥٠ مرة. وتعتبر الجرعة ٠,٣ ملليجرامات من المبيدات الفوسفورية العضوية في الثدييات تأثيراتها من النوع Muscarinic effects وذلك بواسطة تنبيه الأعصاب التي تحوي مراكز كولينية، والتي توجد بعد العقد العصبية، كما أن لها تأثيرا من النوع Nicotinic effects وذلك بواسطة تنبيه الأعصاب الحركية الجسمية، والتي توجد قبل العقد العصبية. كما لها تأثيرا مركزيا Central effects.

وتظهر أعراض التسمم في التأثير من النوع Muscarinic

في صورة غثيان أو دوار Nausea ، والإسهال Diarrhea ، والتوتر الزائد Hypertension ، والعرق Sweating ، ونزول اللعاب الزائد Salivation ، والتدميع Lachrymation وإنقباض حدقة العين Myosis

وتظهر أعراض التسمم من النوع **Nicotinic**

في صورة التجمع أو التحزم العضلي Muscular fasciculations

وتظهر أعراض التسمم من النوع المركزي **Central**

في صورة الدوار Giddiness والتصلب Tremulousness والغيبوبة Coma والتشنج Convulsions

وتظهر هذه الأعراض بعد ٣٠ دقيقة من التعرض للمبيد الفوسفوري، وتحدث الوفاة هلال ٢٤ ساعة. ويرجع ذلك إلى الفشل في التنفس.

الباب الثامن

صور تجهيزات مبيدات الآفات

الباب الثامن

صور تجهيزات مبيدات الآفات

Pesticides Formulations

أولاً: مقدمة

من الأسباب الرئيسية لتناول هذا الموضوع الإيمان العميق بأهمية الدور الذى يمكن أن تلعبه عملية تجهيز المادة الفعالة كمستحضرات قابلة للتطبيق الحقلى فى التغلب على العديد من المشاكل التى يعانى منها المشتغلون بمكافحة الآفات بالوسائل الكيميائية. وانطلاقاً من هذا المفهوم يمكن القول بأن المكافحة الناجحة تتحقق باختيار المبيد المناسب المجهز على الصورة المناسبة Formulation ليستخدم ضد الآفة المناسبة فى التوقيت المناسب وبتكلفة مناسبة. وهناك العديد من الأمثلة التى تؤيد هذا المفهوم، فلا يمكن لأحد أن ينكر أفضلية المبيد الفوسفورى "النوفاكرون" من ناحية التأثير على الآفات، بالمقارنة "بالآزودرين"، بالرغم من احتواء المبيدين على نفس المادة الفعالة "مونو كروتوفوس"، والسبب يتمثل فى ملاءمة المستحضر الخاص بالنوفاكرون للتطبيق الحقلى وسلوكه حتى يحدث الفعل الإبادى ضد الحشرات المستهدفة بدرجة أفضل من مستحضر الأزودرين. وهناك فرق كبير بين فاعلية وسلوك المستحضرات المختلفة لنفس المبيد، مما أدى بالمشتغلين فى ميدان مكافحة الآفات إلى تفضيل الصورة السائلة عن المساحيق والمحببات وغيرها. وما يحدث الآن من عدم الإقبال على مستحضرات المبيدات التى تجهز محلياً – بالرغم من احتوائها على نفس المواد

الفعالة الموجودة فى المستحضرات المستوردة – لخير دليل على أهمية التكنولوجيا الخاصة بمجال تجهيز الصور المناسبة للمبيدات.

وسوف يتناول هذا الباب المعلومات الأساسية فى مجال تجهيز مستحضرات المبيدات وأهميتها، وأهم الاختبارات المعملية الضرورية للحكم على صلاحية المستحضرات قبل السماح بتداولها واستخدامها فى مجال مكافحة الآفات.

ومن المعروف أن مستحضر المبيد يحتوى على المادة الفعالة بتركيز محدد ومعلوم، بالإضافة إلى العديد من المواد الإضافية Adjuvants، مثل: المواد الخاملة المالئة، والمواد المساعدة للاستحلاب، والمساعدة للبلل، والمذيبات، والمواد اللاصقة، والمواد المانعة للتكتل، علاوة على العديد من المواد المتخصصة، بما يحقق فى النهاية الحصول على المستحضر الكلى المرغوب. من هذا يتضح – وبسهولة حتى للرجل العادى – أن المستحضرات عبارة عن نظم غاية فى التعقيد، حيث إن أى بند من البنود المشار إليها أعلاه تشمل العديد من المركبات، بعضها يتكون من مشابهات مختلفة أو سلاسل كيميائية كبيرة، لذلك يجب أن ينظر للمستحضر كوحدة متكاملة، فليس المهم المواصفات الكيميائية فقط، ولكن الحالة الطبيعية للمخلوط، حيث إن تتابع خلط المكونات قد يؤثر بدرجة كبيرة على خواص المستحضر.

وهناك تعبير شائع يقول: "تجهيز المستحضرات يعتبر أحد الفنون، أكثر منه علم". وهذا المفهوم لا يساعد فى فهم كيمياء المستحضرات وكيفية عملها. وتتشابه كيمياء المستحضرات فى كثير من الأمور مع الفن من حيث

التصميم الخاص بالشكل والمظهر واللون، وكل هذه تخضع للأسباب العلمية، وصولاً إلى المستحضر المناسب، لذلك يتضافر الفن والعلم في هذا المجال بنسب تتوقف على الغرض من تجهيز المستحضر نفسه الذى تتحدد فائدته إذا غطى الاحتياجين التاليين:

١- أعلى فعالية. ٢- أقل خطر.

وهذان المعياران يطلق عليهما "النوعية المناسبة Optimal Quality". وفى المستقبل ستزداد أهمية عامل تقليل الضرر بدرجة كبيرة، ومن ثم تصبح النسبة بين الفائدة والمخاطرة Benefit Versus Risk ذات شأن كبير.

وفيما يتعلق بخواص المركب الفعال يجب التنويه إلى أنه لا يتضمن مواصفات المادة العالية النقاوة، بل يجب أن تؤخذ فى الاعتبار صفات المادة الفعالة العادية "Technical" التى لا يمكن ضمان عدم تغييرها من تحضيرة لأخرى، ومن ثم يجب بذل الجهد لتلافى هذا التصور عن طريق عمل خط إنتاج مناسب بما يحقق تجانس مواصفات المادة الفعالة، كما يجب تحديد الكميات والنسب المسموح بوجودها من الشوائب، والتي تؤثر بدرجة كبيرة على الصفات الطبيعية والكيميائية للمادة الفعالة، لأن بعض الشوائب تعمل كمواد مساعدة، أو-على العكس - مثبطات لبعض التفاعلات المتميزة. وخير مثال على ذلك.. التفاعلات الخاصة بالتحلل المائى، والأكسدة الانهيارية، وتكوين المشابهات، وغيرها نتيجة لوجود المواد الإضافية فى التحضير.

ثانياً: أقسام تجهيزات المبيدات

يمكن تقسيم مستحضرات المبيدات إلى قسمين رئيسيين تبعاً للصورة الطبيعية الموجودة عليها، وهما المستحضرات السائلة والجافة، وتحت كل منهما تحت أقسام يمكن الإشارة إليها باختصار فيما يلي:

١ - المستحضرات السائلة Liquid Formulations

أ- المركبات الزيتية Oil Concentrates

عبارة عن مستحضرات سائلة تحتوى على تركيز عال من المواد الفعالة، وتستعمل بدون تخفيف كما فى الرش بالحجم المتناهى فى الدقة "ULV"، أو تخفف للتركيز المناسب باستخدام مذيب أيدروكربونى قليل التكلفة، مثل زيت الديزل. والمركز يعبر عنه على أساس وزن المادة الفعالة لكل وحدة حجمية، أو يعبر عنه كنسبة مئوية لوزن المادة الفعالة. ومن الضرورى أن يحدث امتزاج بين مكونات المركز بمجرد رجه مع المادة الزيتية المخففة. ويشيع استخدام مذيبات الزيلين أو النافثا العطرية الثقيلة كمذيبات للمادة الفعالة فى المستحضرات الزيتية المركزة. وقد يستخدم الأيزوبروبانول أو الهكسان الحلقى فى حالة المبيدات ذات الذوبان المحدود فى الإيدروكربونات العطرية. ومن المناسب استخدام المذيبات القطبية. وهذه المستحضرات تستخدم فى المبيدات الخاصة بمكافحة الآفات التى لها علاقة بالصحة العامة بطريقة التضبيب Fogging، أو الرذاذ ULV.

ب- المركزات القابلة للاستحلاب Emulsifiable Concentrates

تتماثل مع المركزات الزيتية فيما عدا احتوائها على مواد ذات جذب سطحي Surfactants، أو مواد تساعد على الاستحلاب Emulsifiers، مما يسمح بتخفيف المركز بالماء عند التطبيق الحقلي. وللحصول على أفضل النتائج يحسن أن تكون المذيبات الموجودة غير قابلة للامتزاج مع الماء. ومن أكثر المذيبات شيوعاً: الزيلين ومشتقاته، والنافثا العطرية الثقيلة. وهي من أكثر المستحضرات شيوعاً، حيث ثبتت فعاليتها تحت ظروف مختلفة، كما يسهل تخزينها وتعبئتها. ويمكن القول إن المركز القابل للاستحلاب النموذجي غير موجود حتى الآن، حيث لابد أن يمتزج بالماء في لحظة الخلط وبعد التقليب البسيط، كما يجب أن تظل متجانسة ولا تنفصل أثناء الرش.

جـ- المركزات المائية Aqueous Concentrates

وهي مركزات المبيدات الذائبة في الماء. ومن أحسن الأمثلة أملاح الأحماض الخاصة بمبيدات الحشائش.ويعبر عن تركيز هذه المستحضرات بكمية الحامض في وحدة الحجم. وحيث إن المادة الفعالة تذوب في الماء، فلا توجد مشاكل خاصة بالامتزاج والانتشار والتعلق إلا في حالات احتواء ماء التخفيف على أملاح المغنسيوم أو الكالسيوم أو الحديد، حيث تعمل على تكوين رواسب غير ذائبة.

د- المحاليل الزيتية Oil Solutions

وهي مستحضرات جاهزة للتطبيق الفورى، حيث تحتوى على مذيب عديم اللون قليل الرائحة من مجموعة الكيروسين والمبيد الكيميائى الفعال بتركيز قليل (أقل من ٥٪ بالوزن)، وتستخدم فى مكافحة الآفات المنزلية. ويجب ألا تحتوى على أى صبغة، كما تكون ذات نقطة وميض عالية لتفادى أخطار الحريق.

هـ- المركزات القابلة للاستحلاب المقلوبة

Invert Emulsifiable Concentrates

وهي صورة مميزة عن المركزات القابلة للاستحلاب العادية، حيث إنه عند تخفيفها بالماء نحصل على مستحلب، الوسط الخارجي أو المستمر فيه هو الجزء الزيتي، بينما الوسط الداخلي أو غير المستمر هو الماء. وتستخدم هذه المركزات أساساً في تجهيزات إسترات مبيدات الحشائش التى تذوب فى الزيت. والمذيب عادة يكون مادة زيتية ذات ضغط بخارى منخفض. والتخفيف عند التطبيق الحقلى يحدث بنسبة أقل مما فى حالة المركزات العادية، وغالباً ما تكون بمعدل ١ : ١٠ حجم/حجم. ومن أكبر مميزات هذه المستحضرات تكوينها لقطرات كبيرة عن المركزات العادية عند خروجها من فتحة بجهاز الرش والتوزيع، كما أن معدل البخر للوسط المستمر الزيتي قليل، كما لا يحدث نقص فى حجم القطرة من وقت خروجها من الرشاشة وحتى وصولها للهدف، كما إن احتمال الانتثار Drift قليل للغاية.

٢- المستحضرات الجافة Dry Formulations

تشمل المستحضرات الجافة على أنواع مختلفة، مثل: مساحيق التعفير المركزة، والمساحيق القابلة للانتشار فى الماء، ومساحيق التعفير العادية والمحببات والأقراص، والمساحيق الشديدة الذوبان التى تنساب مع الماء والمحببات القابلة للانتشار والكبسولات الدقيقة. كما تشتمل المستحضرات الجافة التى تخلط مع الماء عند التطبيق والمساحيق القابلة للانتشار فى الماء، والتى تنساب مع الماء والمحببات والكبسولات الدقيقة. وتستخدم مساحيق التعفير والمحببات فى صورة جافة. أما المساحيق المركزة، فتخلط بمواد مخففة محلية قليلة التكاليف. وعموماً.. فإن تعبئة المستحضرات الجافة أقل صعوبة من تعبئة المستحضرات السائلة. وفيما يلى وصف مختصر لأنواع المستحضرات الجافة.

أ- المساحيق الأساسية أو المركزة Dust bases or concentrates

وهى على صورة مساحيق جافة تحتوى على تركيزات عالية من المواد الفعالة تتراوح بين ٢٥ إلى ٧٥٪. ونادراً ما تستخدم مباشرة، ولكنها تخفف بمادة مخففة خاملة مناسبة للتركيز النهائى المطلوب للتطبيق الحقلى. وغالباً ما تخلط الأسمدة مع المساحيق المركزة فى الصورة الجافة. وإذا كانت الأسمدة فى صورة محببة، فلابد من استخدام مادة لاصقة لمنع انفصال الجسيمات الدقيقة من أساس المبيدات، والتى يقل حجمها عن ٧٤ ميكرومتر.

ب- المساحيق القابلة للانتشار فى الماء Water-dispersible powders

تشابه المساحيق الأساسية المركزة فيما عدا أنها مجهزة للتخفيف في الماء عند التطبيق، وتقاس جودة المستحضر على أساس سرعة ابتلاله وتعلقه في الماء عند الخلط والتخفيف للتطبيق الحقلى ويمكن زيادة القابلية للبلل باختيار المواد المساعدة للبلل المناسبة، والتى تقلل الجذب بين السطوح المائية وجسيمات المسحوق. ويمكن تحقيق أحسن درجة تعلق بتقليل حجم الجزيئات إلى ٤٤ ميكرومتر. والمواد ذات النشاط السطحى تضاف للمستحضرات بصورة منتظمة حتى تمنع تجمع الجسيمات، وتقلل من معدل الترسيب. ويمكن الوصول للحجم المناسب للجسيمات عن طريق الطحن الهوائى للمركب حتى ١٠ ميكرومتر أو أقل، وتستخدم هذه المساحيق فى عمل عجائن تعالج بها البذور.

جـ- مساحيق التعفير العادية Dusts

وهى مساحيق جافة دقيقة جداً، وتجهز للتطبيق الحقلى، حيث تحتوى على ١-١٠٪ من المادة الفعالة تبعاً لكفاءة المبيد في الحقل ومعدل الاستخدام. ويجب ألا تكون هشة، حتى يمكن قياس كميتها بدقة في أجهزة التطبيق وحجم الجسيمات عادة أقل من ٧٤ ميكرومتر. وفى حالة التعفير الجوى يجب التغلب على ظاهرة الانتثار بالرياح "Drift"، لذلك كان ضرورياً تجهيز جسيمات متوسطة الحجم، وتحقيق توزيع متجانس. والتعفير الجوى أو الأرضى ذو فائدة كبيرة جداً ومتميزة عند معاملة النباتات المكتملة النمو ذات النمو الخضرى الكثيف، حيث تغطى جميع مستويات النباتات وجانبى الأوراق.

د- الحبيبات Granules

تختلف عن المساحيق العادية فى كون حبيباتها تمر من مناخل ذات ثقوب من ٤ إلى ٨٠ مش. ويجب أن يقع ٩٠٪ من الحبيبات فى هذا المدى، والباقى يتوزع تحته أو فوقه. ووجود الجزئيات الأصغر من ذلك يعتبر عيباً فى المستحضر يجب تلافيه، لأنه ينتشر بالرياح خلال التطبيق، كما يجب ألا تتعجن الحبيبات خلال التخزين، كما يجب ألا تكون خفيفة جداً حتى يمكن تحديد الكمية المطلوبة بالضبط عند التطبيق. وبناء على الظروف الحقلية تحدد خواص المحببات من حيث تكسيرها السريع أو البطئ فى وجود الرطوبة. ودرجة التكسير فى التربة تحدد معدل الانفراد. وتختلف نسبة المادة الفعالة فى المحببات من ١ إلى ٤٢٪ تبعاً لصفات المواد الفعالة، والحاملة وغيرها من الصفات، ومعدل الاستخدام.

هـ- المساحيق القابلة للانسياب مع الماء Flowables

ويطلق عليها كذلك المعلقات المركزة أو المركزات القابلة للانتشار فى الماء، وتتكون من جزيئات دقيقة جداً من المبيد الذى لا يذوب، ولكنه ينتشر فى الماء. وحجم الحبيبات صغير يتراوح من ٢ إلى ٣ ميكرومتر. وهذه المساحيق غالباً تحتوى على ٤٠٪ مواد صلبة بالوزن لكل وحدة حجمية من المحلول، وهى مصممة لتكون شديدة الثبات مع احتمالات تكوين رواسب بسيطة يمكنها أن تنتشر عند إضافة المزيد من الماء. وثبات المحلول يتأثر بوجود كل من المواد

الإلكتروليتية العديدة الذائبة في الماء. كذلك المواد السطحية غير الأيونية. وقد تستخدم هذه المستحضرات مباشرة كما في الرش المتناهي في الدقة "ULV" أو تخفف بالماء المناسب عند التطبيق.

و- الأقراص Pellets

وهى مستحضرات جافة تحتوى على جزيئات ذات حجم أكبر مما في المحببات (أكبر من ٤ مش). وليس هناك حد أقصى لحجم الحبيبات، ولكن الأقطار تتراوح من ٠,٦ إلى ١,٣ سم. وتجهز بخلط المادة الفعالة مع المادة الحاملة الخاملة المناسبة في وجود مادة لاصقة عند الضرورة، ثم تجهز الأقراص للحجم المناسب. ويتراوح تركيز المادة الفعالة من ١٪ (الطعوم السامة، حيث تضاف إليها مواد جاذبة) إلى ٢٠ — ٢٥٪ في حالة إضافة الأسمدة إليها.

ز- المحببات القابلة للانتشار والتفرق في الماء Dispersible granules

وهى تتكون من مواد مجزأة دقيقة جداً تتحول إلى محببات عن طريق الضغط خلال عمليات التجهيز والتركيب، وعندما توضع في الماء تنتفخ الحبيبات وتتكسر إلى الوحدات الدقيقة مرة أخرى. ولكني يكون المستحضر جيداً يجب أن يكون على درجة عالية من القابلية للانتشار في الماء، وسهل الانفصال إلى وحداته الأساسية التي يمكنها الخروج من أجهزة التوزيع في ماكينات الرش، كما يكون على درجة عالية من الثبات الطبيعي عند تعرضه للحرارة في خلال عملية التجهيز. وتمتاز هذه المستحضرات باحتوائها على

تركيزات عالية من المادة الفعالة فى وحدة الوزن، كما أنها خالية من الحبيبات التى تقع فى نطاق مساحيق التعفير.

وبعض المستحضرات الأخرى تكون ذات طبيعة خاصة، وتستخدم لأغراض خاصة، بصرف النظر عن كونها جافة أو سائلة. ونذكر منها ـ على سبيل المثال لا الحصر ـ ما يلى:

٣- الأيروسولات Aerosols

من أكثر الصور انتشاراً، خاصة بعد الحرب العالمية. وهى محاليل للمادة الفعالة فى المذيب المناسب، بالإضافة إلى المادة الغازية الحاملة Propellant التى قد تكون ذائبة فى محلول المبيد، أو موجودة تحت ضغط مع ناشر الأيروسول. ويتحدد نظام خروج المحلول وحجم الجزيئات تبعاً لتصميم البشبورى المستخدم، وكذا الضغط داخل العبوة. وهذا يتحدد طبقاً لمواصفات الغاز داخل العبوة. وهناك مستحضرات مائية وأخرى مائية/ مذيب، وكلها تخضع لقوانين محلية ودولية خاصة مع الغاز الحامل. فكثير من الدول أوقفت استخدام مركبات الفلور الأيدروكربونية فى هذا المجال بعد ما ثبت أن زيادتها قد تستنزف طبقات الأوزون فى الجو.

٤- الطعوم السامة Poison Baits

وهى مستحضرات خاصة مجهزة لجذب وقتل بعض أنواع الحشرات والقوارض بالقرب أو فى البيئة الطبيعية، حيث تستخدم كحاجز يعترض طريق

الحشـرات المهـاجرة كـالجراد (فـى حقـول الحبـوب)، بينمـا توضـع مبيـدات القوارض حـول جـذوع الأشـجار فـى البسـاتين لمنـع مهاجمتهـا بـالفئران. كمـا تستخدم مصائد الطعوم لمكافحـة الخنفسـاء اليابانيـة فـى الحـدائق والبسـاتين، وكذلك فى مكافحة ذبابـة فاكهـة البحـر المتوسـط والطعـوم السـامة ذات صـور وتركيبات طبيعية متعددة. ومن أهم مميزاتها فى مكافحة الآفات الزراعيـة أنهـا لا تترك مخلفات سامة على النبات المستهدف حمايته.

٥- تغطية البذور Sees Dressing

حيث يكون المستحضر من النوع الجاف أو السـائل، ولكـل منهـا صـور متعددة. ويشترط ألا تؤثر المعاملة على استزراع البذرة أو حيويتها. ومن المطلـوب ألا تحدث البذور المعاملة أى حالات تسمم إذا تغذى عليها الإنسان أو الحيـوان بعد ذلك. ويجب أن توضع مادة ملونة للتمييز بين البذور المعاملة وغـير المعاملـة بالمبيدات. وبعض مغطيات البذور مجهزة على صورة جافة مركزة، حيث تضاف إلى البذور المراد معاملتها فى الصناديق الخاصة بماكينات الزراعة، وهناك أيضـاً المستحضرات التى على صورة المساحيق القابلة للانتشار فى الماء، حيث تحضـر عند التطبيق على صورة عجينة تدهن بها المنـاطق المـراد حمايتهـا، كمـا توجـد المركزات القابلة للاسـتحلاب. ويخضـع محتـوى المـادة الفعالـة لـنفس القواعـد المعمول بها فى المستحضرات الأخرى.

٦- مستحضرات الكبسولات Capsulated Formulations

وهى تمثل اتجاهاً جديداً فى عالم المستحضرات، والغرض منها التحكم فى معدل انفراد المادة السامة فى الوقت المناسب لكى يحقق المبيد الفعل السام. وهى تتكون من كمية صغيرة جداً من المادة الفعالة محاطة بغلاف من مادة مغلفة. وهناك عاملان يؤخذان فى الاعتبار عند اختيار المادة المغلفة. الأول: يتمثل فى الخمول الكيميائى تجاه المادة الفعالة. والثانى: يتمثل فى قابلية المادة للذوبان أو التفكك بمعدل معين متحكم فيه عند تعرضها لفعل بعض العوامل البيئية، مثل: الرطوبة، أو الكائنات الدقيقة فى التربة. ويختلف قطر الكبسولة من ملليميكرونات قليلة حتى ٠,٣ سم أو أكبر. ونظرياً يحتوى جدار الكبسولة على أقل من ١٪ من المادة الفعالة حتى ١٠٠٪. ويجب ألا يكون سمك الجدار صغير جداً، بالمقارنة بالقطر. ونسبة جدار الكبسولة تزيد كلما نقص حجم الجزيئات، كما أن تكلفة المبيد المجهز فى صورة كبسولات تختلف تبعاً للتركيز.

الباب التاسع

مشاكل التوسع فى استخدام المبيدات

الباب التاسع

مشاكل التوسع فى استخدام المبيدات

مقدمة

اكتسب مفهوم المكافحة المتكاملة تدريجياً، خلال العقدين الماضيين أهمية بالغة باعتباره وسيلة عملية ومعقولة لمعالجة مشاكل الآفات. وهناك برامج عديدة ناجحة تم وضعها، أو هى فى سبيل التطوير لوقاية الفواكه، والخضر، والمحاصيل الحقلية التى تزرع فى البيوت الزجاجية، وأشجار الغابات، ونباتات الظل، والزينة بالإضافة إلى مكافحة الحشرات ذات الأهمية الطبية. وقد نشأ الاهتمام بأسلوب المكافحة المتكاملة أساساً نتيجة للمشاكل التى نجمت عن الاعتماد الكلى على المبيدات الكيميائية العضوية المخلقة فى مواجهة الآفات. وقد يرجع الخطأ الأساسى فى هذا الصدد إلى التوسع فى استخدام هذه الكيميائيات دون مراعاة للعلاقات المتشابكة والمعقدة فى النظام البيئى، ولا سيما بالنسبة للجوانب الأساسية لديناميكية أعداد أنواع الآفات. ويمكن سرد أهم المشاكل التى فرضت نفسها مع التطبيق المكثف، وغير الرشيد للمبيدات الكيميائية فيما يلى:

أولاً: التكاليف الاقتصادية واستهلاك الطاقة Economic and Energy Costs

بلغت التكاليف الاقتصادية لاستخدام المبيدات الكيميائية فى الأغراض الزراعية بالولايات المتحدة الأمريكية وحدها حوالى بليون دولار عام ١٩٧١م بمتوسط مقداره ٥,٣٩ دولار لكل فدان. وقد أظهرت الدراسات التى أجريت عام ١٩٧٧م اختلاف تكلفة مكافحة آفات الفدان باختلاف المحصول، حيث بلغت

التكلفة على القمح حوالى ١,٣ دولار، بينما زادت إلى ٥٥,٨ دولار على الفول السودانى. وقد زادت التكاليف الاقتصادية للمبيدات الزراعية عام ١٩٧٦م بنسبة تصل إلى ٩٣٪ أعلى من تقديرات عام ١٩٧١.

وقد قدرت تكاليف استهلاك الطاقة الخاصة بالاستثمار فى مجال صناعة المبيدات بأمريكا بحوالى بليون جالون وقود سنوياً (يدخل فى حساب التكاليف الوقود اللازم للإنتاج، والنقل، والتطبيق) وذلك عام ١٩٧٦م. وتمثل هذه الكمية من الوقود حوالى ٠,٢٪ من كمية الطاقة المستهلكة بالولايات المتحدة الأمريكية فى جميع الأغراض، بينما تبلغ حوالى ٥٪ من كمية الطاقة المستهلكة فى الزراعة. ولعل مشكلة ارتفاع أسعار البترول والنقص فى مصادر الطاقة تزيد من التكلفة الاقتصادية لهذه الكيمائيات ذات الخصائص المتميزة.

ثانياً: الأضرار المتعلقة بصحة الإنسان Human Health Hazards

نظراً للطبيعة البيولوجية النشطة لمبيدات الآفات، فإنها تسبب أضراراً نسبية خطيرة على صحة الإنسان، ويكون أكثرها وضوحاً على العمال المشتغلين بصناعة وتجهيز المبيدات، وكذلك على القائمين بعملية التطبيق، أو عمال الحقول بشكل عام، والأطفال الذين يتعرضون لهذه السموم. ومن الأمثلة البارزة على ذلك ما حدث فى نيكاراجوا حيث وقعت أكثر من ٣٠٠٠ حالة تسمم، ومايربو على ٤٠٠ حالة وفاة بين العمال الذين يعملون فى حقول القطن سنوياً على مدى عشر سنوات (١٩٦٢-١٩٧٢). كما حدثت حالات مماثلة فى بعض دول أمريكا الوسطى حيث يزرع القطن على نطاق تجارى.

وتمثل مشكلة المخلفات تحدياً هائلا لاستخدام المبيدات الكيميائية فـى العالم، محدثة أخطاراً عديدة تتعرض لها صحة الإنسان نتيجة وجود مخلفـات المبيدات على المحاصيل الغذائية. وعلى سبيل المثال..تمت مصادرة أكثر من ٣٠ ألف طن من دريس البرسيم الحجازى المخصصة لعلف أبقار الألبان واللحوم فـى كاليفورنيا عام ١٩٧٢، وذلك لاحتوائها على نسبة عالية من مخلفات المبيـدات. وخلال عامى ١٩٦١-١٩٦٧ رفضت الولايات المتحدة أكثر من ٣٠٠ ألـف رطـل مـن لحـوم الأبقـار الـواردة مـن نيكـاراجوا، وذلـك لاحتوائهـا علـى مخلفـات الــ D.D.T بدرجـة تفـوق الحـدود المسـموح بهـا. وقـد أظهـرت الحسـابات الإحصائية فى جواتيمالا أن الأطفال فى سن السـابعة يتنـاولون خـلال حيـاتهم كمية من الـ D.D.T تتراوح بين سبعة أضـعاف، ومـائتى ضـعف الكميـة التـى تعتبر مقبولة حسب المقاييس المعمولة بها. وتتواجـد هـذه المخلفـات عـادة فـى الغذاء، أو الماء ولكن بكميات صغيرة جداً، قد لا تحـدث أضـراراً مباشـرة علـى صحة الإنسان، إلا أن الخطورة تكمن فى الضرر على المدى الطويل.

وتسبب مبيدات الآفات العديد من الأمراض الخطيرة، ومنهـا السـرطان Cancer. وقـد أوضـحت الدراسـات الحديثـة أن الاسـتخدام المكثـف لهـذه الكيمائيـات فـى حقـول القطـن جنـوب شـرق أمريكـا أدى إلى حـدوث الأورام السرطانية Carcinogenic فى حيوانات التجارب، ولكن لا توجد للآن دلالـة قاطعة على حدوث ذلك فى الإنسان. وقد تم تنـاول هـذا الموضـوع فـى الفصـول السابقة بمزيد من التفصيل. ومن المؤسف أن المعلومات المتاحة مازالت غير كافية لإلقاء الضوء عن التأثيرات التى تحـدثها المبيـدات علـى المـدى الطويـل نتيجـة

لاستمرار التعرض لها بجرعات غير مميتة فى حدوث الأمان المتعارف عليها دولياً بالنسبة للمخلفات فى الغذاء. وقد تم وضع بعض التشريعات التى تمنع، أو تقلل تعرض الإنسان وحيواناته النافعة لخطر تناول تركيزات عالية من هذه السموم فى المواد الغذائية. وعلى أساس درجة، ومدى ثبات المبيدات على أو فى الأنسجة الحية، ومدى خطورة الأثر السام. وتم كذلك تحديد التركيز المأمون والمسموح بوجوده Level of Tolerance من كل مبيد على الأجزاء النباتية الصالحة للاستهلاك الآدمى والحيوانى، فإذا زادت المخلفات عن هذه النسبة، لا يصرح باستخدام النبات فى التغذية. ومن الجدير بالذكر أن أسعار الخضراوات غير المعاملة بالمبيدات تباع بأضعاف مثيلتها المعاملة فى الأسواق الأوروبية.

ثالثاً: التلوث البيئى والتأثير على الحياة البرية

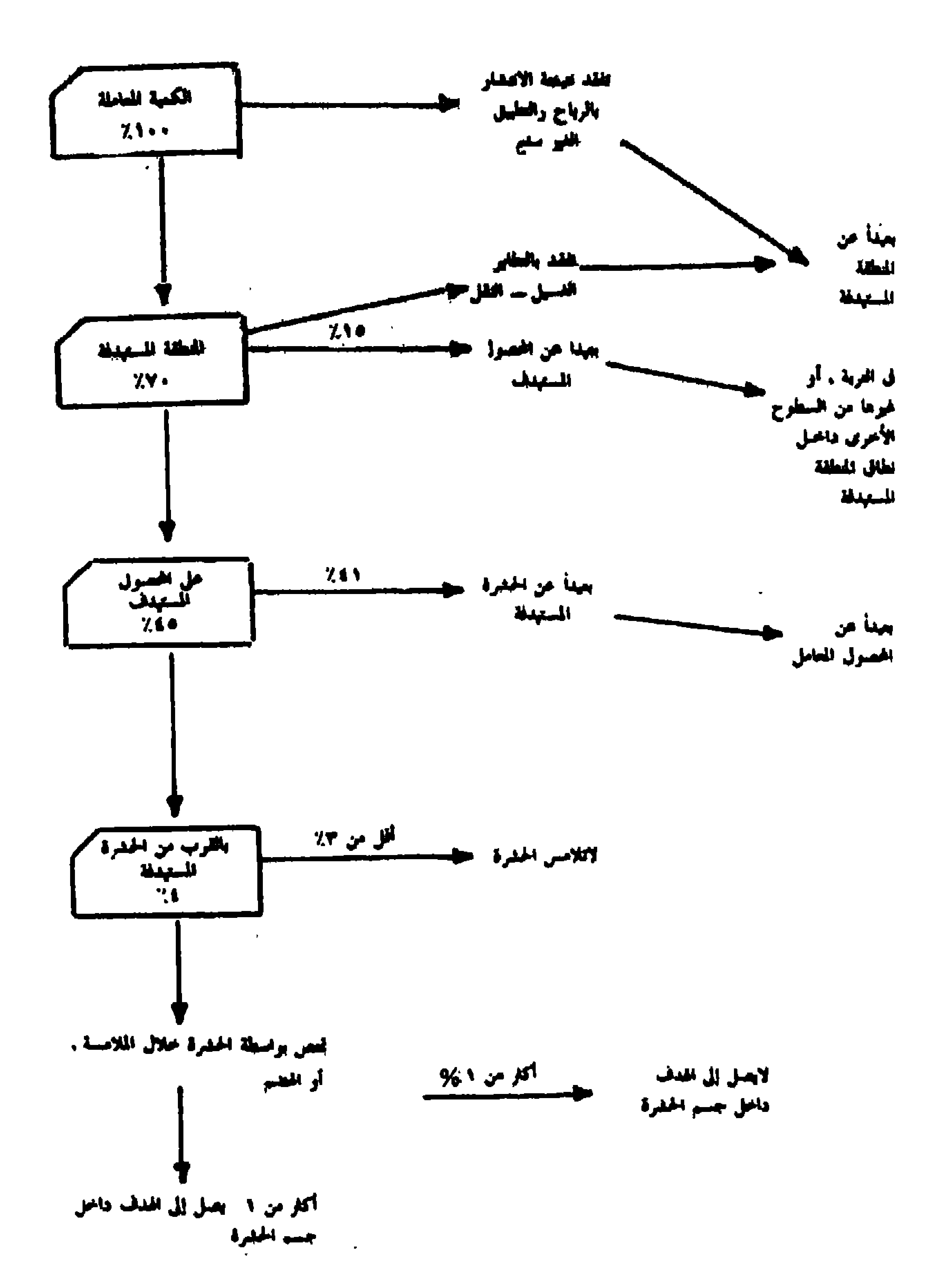
Environmental Pollution and Effects on Wildlife

قد يرجع فشل الكثير من مبيدات الآفات فى إحداث الأثر المطلوب نتيجة لعوامل بيئية قد تؤدى إلى ارتفاع درجة تطاير المادة Volatility. وقد أظهرت الدراسات التطبيقية أن ١٪، أو أقل من محلول الرش المعامل بالطائرة يصل إلى مكان التأثير داخل الآفة المستهدفة، بينما يصل حوالى ٤٥٪ من المحلول إلى المحصول المستهدف، وتفقد الكمية الباقية التى تصل إلى البيئة المحيطة بفعل التطاير، أو تساقط الرذاذ بعيداً عن الهدف. انظر الشكل التخطيطى (١٠). وتؤكد هذه النتائج مدى الحاجة إلى إيجاد طرق أفضل للمعاملة جنباً إلى جنب مع صورة ومستحضرات محسنة من المبيد ضماناً لوصول أكبر كمية من سائل الرش إلى الهدف (مجال المكافحة).

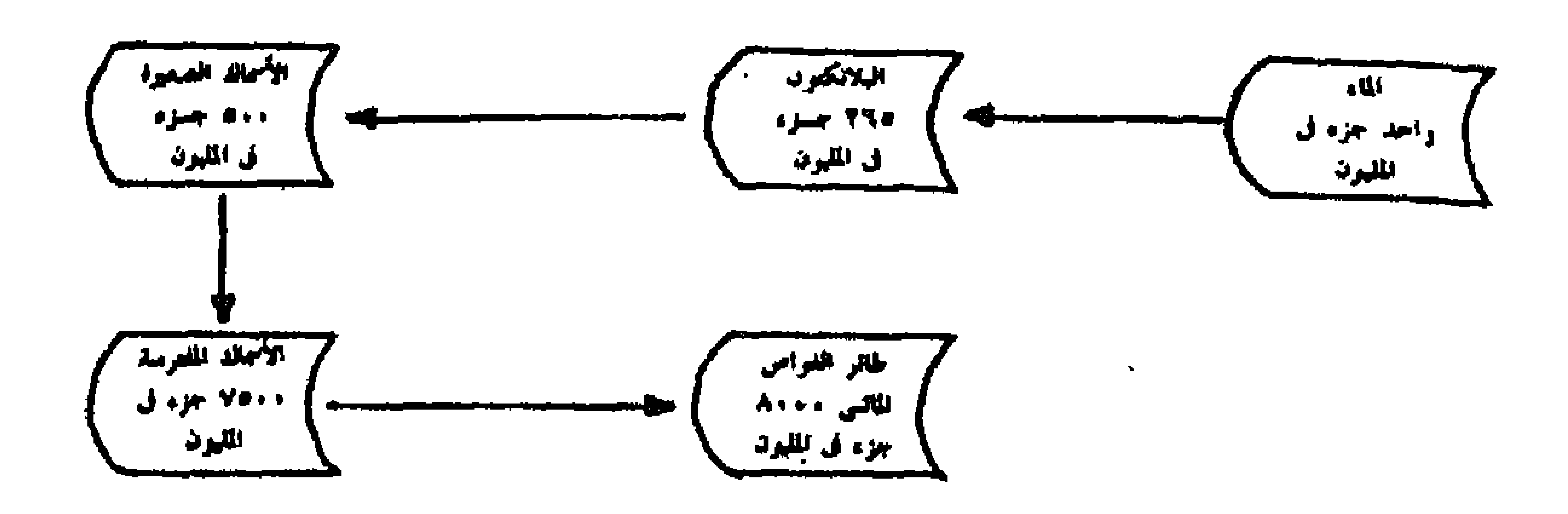
وهناك العديد من المركبات. مثل الـ د.د.ت D.D.T، والتى تتميز بصفة الثبات الكيميائى، وبقدرتها على الانتقال والتراكم فى مكونات السلسلة الغذائية للإنسان والحيوانات البرية. ويزداد تركيز المبيد فى عمليات متتابعة، كما تحدث ظاهرة معروفة باسم التضخم البيولوجى Biomagnification ويصل هذا التضخم فى الأسماك التى تعيش فى بحيرة ميتشجان من حوالى ٠,٠٠٠٠٠٢ جزء فى المليون فى الماء، إلى أكثر من ١٠ أجزاء فى المليون فى الأسماك التى تعيش فيها — أنظر الشكل التخطيطى (١١)، وقد أدى ذلك إلى منع عرض أسماك هذه المنطقة للاستهلاك الآدمى.

وتحدث المبيدات أضراراً خطيرة على بعض الأسماك غير الاقتصادية، والطيور، وغيرها من الحيوانات البرية. وقد تؤدى التأثيرات الضارة إلى الموت المباشر للأنواع المرغوبة، أو تتداخل فى عمليات التكاثر، أو قد تحدث خللاً فى السلسلة الغذائية، مما يؤدى إلى هلاك وانقراض هذه الحيوانات.

وتوضح هذه السلسلة التضخم البيولوجى لمركب DDD فى السلسلة الغذائية ببحيرة Clear بولاية كاليفورنيا — عن Van den Bosch عام ١٩٧٧.



شكل (١٨) توزيع المبيد الحشرى عند معاملته بالطائرات



شكل (١٩) التضخم البيولوجى لمركب DDD فى السلسلة الغذائية

رابعاً: التأثير على الملقحات Effects on Pollinators

تؤثر مبيدات الآفات على نحل العسل، والحشرات الملقحة الأخرى، مما يؤدى فى النهاية إلى انخفاض معدل التلقيح فى الأزهار، خصوصاً فى المحاصيل الخلطية التلقيح، بالإضافة إلى ضعف قوة طوائف النحل كنتيجة لموت عدد كبير من الشغالات التى تقوم بجمع الرحيق. وقد ترتب على ذلك انخفاض محصول العسل، بالإضافة إلى انخفاض إنتاجية المحاصيل الحقلية والبستانية. وقد ظهرت هذه المشكلة بشكل خطير فى مصر بعد تنفيذ نظام الرش الجوى للمبيدات بالطائرات.

ويصل إنتاج عسل النحل، والشمع من حشرات النحل إلى حوالى ٥٠ مليون دولار سنوياً فى الولايات المتحدة الأمريكية، بالإضافة إلى دور الحشرة فى تلقيح حوالى ٨٠٪ من البقوليات، والثمار البستانية، ومحاصيل البذور الزيتية. كما أظهرت أن للكثير من المبيدات تأثيراً ساماً على حشرة النحل، خاصة إذا أجرى الرش أثناء فترة التزهير، وحيث تزداد رحلات الشغالات فى هذه الفترة

لجمع الرحيق. وقد قامت منظمة الزراعة والأغذية بتقسيم المبيدات تبعاً لسميتها على النحل إلى مجموعتين فقط، الأولى: شديدة الضرر، والثانية: متوسطة الضرر. وهناك تقسيم آخر إلى ثلاثة مجموعات، الأولى: شديدة الضرر، وتتراوح قيمة LD_{50} لها على نحل العسل من ٠,٠٠١ (tepp) — ١,٨٢٥ ميكروجرام/نحل (DowEt-15)، والثانية: مبيدات متوسطة السمية، وتتراوح قيمة LD_{50} لها على نحل العسل من ٢,٠١٨ (endrin) — ١٠,٣٩ ميكروجرام/نحل (Kopone)، والقسم الثالث وهو مبيدات غير سامة نسبياً، وتتراوح قيمة LD_{50} لها على نحل العسل من ١١,٠ (CP-10502) — ١٠٠٣١ ميكروجرام/نحل (GC-6936)، ولتخفيف حدة أضرار المبيدات على نحل العسل.. تم وضع بعض القواعد فى مصر أثناء عمليات رش هذه السموم منها، تحديد مواقع المناحل على الخرائط التى تعطى للطيار حتى يتفاداها أثناء الرش، وعدم رش الأراضى الملاصقة للمناحل لمسافة ١٠٠ متر على الأقل بالطائرة، وتكافح الحشرات بالرش الأرضى فى نفس يوم الرش. ولزيادة الاحتياط يحرم رش زمام القرية جوياً، وذلك إذا احتوت القرية على ألف خلية نحل إفرنجية. وللضرورة يجب أن يبدأ الرش الجوى فى التجمعات القطنية القريبة من مواقع المناحل فى الصباح الباكر، ثم فى الأماكن المجاورة لها.. وهكذا حتى يأتى الدور فى آخر رشة على التجمعات البعيدة عن المناحل، وذلك لإعطاء الفرصة لشغالات النحل لتجمع الرحيق من القطن أطول فترة ممكنة. ويمكن استخدام المواد الطاردة للنحل مخلوطة مع المبيدات، أو منع استعمال

المبيدات بقدر الامكان لمكافحة دودة ورق القطن في البرسيم، حيث يمثل هذا المحصول أحد المصدرين الرئيسيين لمحصول العسل في مصر.

خامساً: الأثر الضار على النبات Phytotoxicity

يؤدى استعمال بعض المبيدات إلى حدوث أضرار للنباتات الخضراء. (خصوصاً المحاصيل الحساسة، والضعيفة النمو) وإذا استخدمت المبيدات بتركيزات أعلى من الموصى بها، أو في توقيت غير مناسب، أدى ذلك إلى حدوث أضرار في صورة حروق للأوراق، أو تحور في أشكالها، مما يؤدى إلى جفافها ثم سقوطها ويموت النبات في نهاية الأمر. وقد يحدث الضرر نتيجة وصول المبيد للعصارة، النباتية، كما في حالة المبيدات الجهازية التي لها خاصية النفاذ داخل الأنسجة، أو السريان في العصارة؛ مما يؤدى لحدوث خلل داخلي في النشاط الإنزيمي، والبيوكيميائي للنبات المسبب لتثبيط النشاط، أو إيقافه تماماً، ثم توقف عمليات التمثيل الغذائي، ويموت النبات في النهاية.

سادساً: أثر المبيدات على التربة Effect of Pesticides on Soil

تتلوث التربة من جراء تساقط المبيدات أثناء رش المحاصيل الزراعية، أو نتيجة لمعاملة التربة أو البذور بطريقة مباشرة بغرض الوقاية من، أو مكافحة آفات التربة. ويؤدى تراكم المبيدات في التربة وزيادة تركيزها أحياناً إلى الحد المؤثر على نمو وإنتاجية النبات، أو الكائنات الحية النافعة التي تسكن التربة، أو يؤدى إلى انخفاض نسبة إنبات البذور، أو إحداث تشوهات خطيرة للنبات. ومن جهة أخرى.. قد تؤثر المبيدات على التربة من حيث الخصوبة، والخواص

الطبيعية والكيميائية. ولبعض المبيدات الكلورينية العضوية مثل (D.D.T، وسادس كلورور البنزين) خاصية الثبات الكيميائي في التربة لمدة تتجاوز ثلاثين عاماً في بعض الأحيان، ثم الاتحاد مع مكونات التربة مما يؤثر تأثيراً ضاراً على النبات والتربة معاً. المبيدات على التربة.

سابعاً: الخلل في التوازن الطبيعي Disruption of Natural Balance

تعيش الحشرات مع سائر الحيوانات والكائنات الحية في توازن طبيعي، تتحكم فيه وتسيطر عليه عدة عوامل بيئية، مثل: الحرارة، والرطوبة، وتوفر الغذاء، وعوامل حيوية مثل: افتراس بعض الحشرات للبعض الآخر، وتطفل بعضها على بعض. لذلك نرى في البيئة الطبيعية، التي لم تتدخل فيها يد الإنسان، أن الحيوانات والحشرات تعيش في توازن طبيعي يحقق معيشة متوازنة لهما معاً. أما إذا اختلت الظروف البيئية لأي سبب طارئ أو دائم، وإذا حلت بالمنطقة حشرات جديدة (مفترسة، أو متطفلة)، فإن التوازن القائم لابد أن يختل لصالح نوع أو عدة أنواع منها، فتزداد أو تقل الأعداد عن معدلها الطبيعي، ويكون ذلك في صالح الإنسان، أو عكس ذلك وفقاً لنوع الحشرات المتكاثرة.

ولعل الاستخدام المكثف، وغير الواعي للمبيدات بقصد خفض أعداد بعض الأنواع التي زادت عن معدلها الطبيعي قد أدخل عنصراً جديداً في البيئة الطبيعية للحشرات. ومن الجدير بالذكر أن استجابة أنواع الحشرات لأي مادة كيميائية ليست متكافئة. وفي غالبية الأحوال يدخل الإنسان المبيد في البيئة

الطبيعية دون علم مسبق، ومفصل بعواقب هذا التدخل وانعكاساته على الحشرات المختلفة الضارة منها والنافع. ومن المؤسف أن ينساق الإنسان وراء فلسفة خاطئة للهدف من إدخال المبيدات وهى التخلص من الآفة دون أية اعتبارات أخرى. فالأكاروس لم يصل إلى مرتبة الآفات الخطيرة، ولم يظهر كمشكلة لها كيانها إلا بعد إدخال مبيد الـ D.D.T واستعماله بكثافة فى مصر، لمكافحة بعض آفات القطن، وأشجار الفاكهة عقب الحرب العالمية الثانية. كما انتشر الأكاروس على القطن عقب استعمال السيفين فى أواخر الستينات. كما أدى استعمال مركب الـ D.D.T كذلك إلى ظهور المن، والعنكبوت الأحمر بكثرة على الذرة، نتيجة للخلل الذى أحدثته هذه المركبات على التوازن الطبيعى بين الآفات.

ثامناً: ظهور صفة المقاومة فى الحشرات Resistance

وهى أخطر المشاكل على الإطلاق والتى سوف نرد شرحها بالتفصيل فى الباب التالى.

الباب العاشر

مقاومة الآفات للمبيدات

الباب العاشر

مقاومة الآفات للمبيدات

Resistance of Pests Against Pesticides

أولاً: مقدمة:

رغم أهمية الدور الذى تلعبه المبيدات فى مكافحة الآفات إلا أن الاستخدام المكثف وعدم إتباع الأسلوب العلمى فى التطبيق أدى إلى ظهور العديد من المشاكل، بالإضافة إلى ظاهرة مقاومة الحشرات لفعل هذه الكيميائيات المتميزة. وتعتبر مشكلة المقاومة أكثر خطورة وتعقيداً من جميع المشاكل السالفة الذكر. وتعنى هذه الظاهرة ببساطة أن الآفات لم تعد تقتل بجرعات كانت تقتلها من قبل كما يستلزم تحقيق الكفاءة قبل ظهور المقاومة، واستعمال جرعات أعلى من نفس المبيد، وتكرار مرات المعاملة وتضع معظم الدول القيود على استعمال جرعات أعلى من المادة التى تكونت لها صفة المقاومة، لأنها وسيلة غير عملية تصاحبها زيادة التكاليف الاقتصادية، وزيادة مستوى تلوث البيئة (التكاليف البيئية). ومن ثم يصبح من الضرورى استبدال المبيد بآخر ومن مجموعة كيميائية مختلفة، أو تغير طريقة المكافحة، خاصة أسلوب التتابع. وعموماً نجد أن استمرار تعرض الآفة لمبيد معين مع سياسة زيادة التركيز الموصى به قد يحقق مكافحة مرحلية، وتكون الآفة سلالة مقاومة فى النهاية لفعل هذا المبيد. ولتفسير هذه الظاهرة نذكر المثال التالى:

من واقع الخبرات التطبيقية اتضح أن التركيز الموصى باستخدامه لكافحة آفة ما بمبيد كيميائي معين لا يسبب إبادة لجميع أفراد العشيرة (١٠٠٪ إبادة) المعرضة له. وإذا افترضنا نظرياً حدوث ٩٠٪ إبادة في المعاملة الواحدة، فإن ذلك يعني استمرار حياة ١٠٪ من الأفراد، والتي تكون قادرة على تكوين الأجيال التالية. ويعتبر التركيز المميت لـ ٩٠٪ من مجموع أفراد العشيرة تركيزاً تحت مميت للأفراد الحية (١٠٪)، والتي منحتها الطبيعة صفات تجعلها أكثر تحملاً لفعل المبيد. وإذا ارتبطت هذه الصفات بعوامل بيئية فقط أطلق عليها قوة التحمل Tolerance، أما إذا ارتبطت بعوامل وراثية أطلق عليها المقاومة Resistance. وعليه فإن تكرار المعاملة بالمبيد الواحد، واستمرار تكاثر الأفراد الحية بعد كل معاملة يؤدى في النهاية إلى ظهور سلالة مقاومة لفعل المبيد. وقد دلت الدراسات على أن هناك عوامل وراثية في الأفراد المقاومة مسئولة عن ظهور هذه الصفة في آفة ما تجاه مبيد معين أو أكثر.

ثانياً: تطور مقاومة المبيدات مع الزمن Pesticide resistance with time

اكتشفت أول حالة لمقاومة الحشرات لفعل المبيدات بواسطة العالم ميلاندر Melander عام ١٩١٤ تبدو هذه الظاهرة الآن غاية في التشعب والتعقيد، لدرجة أنها تؤخذ في الاعتبار عند تصميم أى برنامج لمكافحة آفة ما. ولا تقتصر المقاومة لفعل المبيدات على الحشرات فقط ولكنها تحدث أيضاً في الكائنات الأولية بسيطة التركيب، مثل: البكتيريا، والبروتوزوا، كما تحدث في الكائنات المتطورة معقدة التركيب، مثل: الثدييات، والنباتات البذرية. ولقد أثرت ظاهرة المقاومة على فاعلية مدى واسع من السموم والكيميائيات المختلفة،

مثل المضادات الحيوية، والعقاقير المضادة للملاريا، والمبيدات الحشرية، ومبيدات القوارض.. الخ.

ومن الواضح أن تطور ونمو ظاهرة المقاومة للكيميائيات قد ظهر الآن على السطح كمشكلة عالمية، حيث أظهرت جميع الكائنات الحية من البكتيريا، والثدييات مقاومة لفعل السموم المستخدمة كمبيدات حشرية. ويمكن القول بأن المقاومة لا تظهر إلا عند، أو بعد استخدام المادة القاتلة. وتؤخذ ظاهرة المقاومة الحقيقية، أو القدرة على المقاومة في الحسبان دائماً Actual resistance لآفة ما عند تقييم مركب جديد معملياً أو حقلياً. وهي مسألة حاسمة في استمرارية تسويق المبيد الجديد، وتظهر غالباً عند تتبع درجة تأثير وفاعلية المركب مع التطبيق المستمر ويجب أن ننبه مرة أخرى إلى مدى ارتفاع تكلفة اكتشاف، وتطوير أي مركب جديد، حيث بلغت ١٠ ملايين دولار عام ١٩٧٢، ثم قفزت إلى ٢٠- ٥٠ مليون دولار في الفترة ١٩٨٠/ ١٩٨٥ وتعتبر ظاهرة المقاومة من أهم العناصر المحددة لنجاح الاستثمار في مجال صناعة المبيدات، واحتمالات الحصول على مركب جديد.

وتظهر تكلفة مجابهة ظاهرة المقاومة على مستوى التطبيق الحقلي واضحة، حيث تتمثل في تكرار مرات العاملة وزيادة التركيز، واستبدال المبيد بآخر له مواصفات متميزة. وقد لوحظ في ولاية كاليفورنيا الأمريكية ارتفاع تكلفة مكافحة آفات القطن في الفدان الواحد باستخدام البيرثرويدات، والمبيدات الفوسفورية العضوية، حيث وصلت إلى ٢٠٠- ٣٠٠ دولار وقد أشار Pimentel وآخرون عام ١٩٨٠ إلى أن الزيادة في تكلفة مكافحة الآفات بالمبيدات نتيجة

لظاهرة المقاومة فى الحشرات تصل إلى ١٣٣,٠٩ مليون دولار سنوياً فى أمريكا. ولا يتضمن هذا الرقم التكاليف غير المباشرة الناتجة فى مجال أبحاث تصنيع المبيد، أو تكلفة مراحل تسجيله.

وقد أظهرت السجلات والوثائق ازدياد أعداد أنواع الآفات المقاومة لفعل المبيدات عاماً بعد آخر وقد لوحظ أن المقاومة تجاه المبيدات تنتشر جغرافياً فى جميع أنحاء العالم. وقد ركزت هذه الدراسة على مفصليات الأرجل، ومسببات أمراض النبات، والحشائش.

١ - الاختبارات القياسية Standardized tests

نظراً لأهمية تحديد مستوى نشاط المقاومة ظهر معظم الاختبارات القياسية لأنواع عديدة من الآفات وقد أجريت هذه الاختبارات بمعرفة منظمة الصحة العالمية (W.H.O) فى الفترة بين ١٩٧٠- ١٩٨٠ على مجموعة من الآفات ذات الأهمية الاقتصادية، كما أجيزت ٢٣ طريقة قياسية لتقدير مدى مقاومة ٣٦ نوعاً من الآفات الزراعية بمعرفة منظمة الزراعة والأغذية (FAO).

وأمكن حديثاً إجراء عملية المراقبة، أو الإشراف Surveillance على مستوى المقاومة باستخدام ما يسمى بالجرعات التشخيصية Diagnostic doses، أو الجرعات التمييزية Discriminating doses، وهى تعنى استخدام جرعة واحدة تميت الحشرات العادية والحساسة، وتكون مرتفعة بدرجة كافية تبلغ حوالى ٢-٣ ضعف الجرعة العادية، حيث تسمح فقط باستمرار حياة الأفراد التى تقع خلف الحد الأعلى لفترات الثقة الخاصة

بالجرعة القصوى LD_{99}. ولقد وضعت هذه الجرعات التشخيصية للحشرات الكاملة، ويرقات بعوض الأنوفيليس، والكيولكس، والأييدس. وبذلك يمكن اختبار أعداد كبيرة من الأفراد باستخدام هذه الجرعات الحرجة Critical doses. وتعتمد هذه الجرعات التشخيصية على التقدير الدقيق للجرعة القصوى LD_{99} في تعداد حقلي، وعلى فترات الثقة للحساسية عند هذا المستوى وهي تحتاج لعمل تقييم حيوى لمنحنى (الجرعة – الاستجابة).

كما ظهر نوع آخر من أنواع المراقبة على المقاومة في شكل اختبارات تشخيصية بيوكيميائية بسيطة، وذلك لتقدير النظم المتخصصة المسئولة عن المقاومة. ويمكن إجراء هذه الاختبارات بتجارب حقلية معملية. ويمكن تحديد اختبارات التحذير، أو التنبيه monitoring غالباً عند درجة المقاومة للمبيد الفوسفورى العضوى. وذلك بتقدير كفاءة الاستيريزات في تحليل الوسيط الكيميائي B-naphthyl acetate وتحتاج هذه الدراسات إلى العديد من التجارب التفصيلية عن طبيعة الاستيريزات، كما تتطلب المعرفة الكافية عن مدى الترابط بين النشاط العالى، ومدى مقاومة الآفة (مجال الاختبار) للمبيد الفوسفورى. وتوجد طرق مشابهة لتقدير مستوى المقاومة للمبيد الكارباماتى، والتى تعزى إلى خفض مستوى حساسية إنزيم الاستيل كولين استريز تجاه هذا النوع من المبيدات. وعموماً فإن هذه التجارب تمدنا بمعلومات تتصف بالعمومية عن المقاومة، ولا يمكن من خلالها معرفة درجة المقاومة على وجه التحديد، وعليه فإن هذه الاختبارات تكمل ولا تحل محل اختبارات التقييم الحيوى.

٢- برمجة سجلات المقاومة Computerization of resistance records

منذ عام ١٩٧٢ تم وضع برنامج تقسيمي لتصنيف حالات المقاومة في الحشرات، والأكاروسات بواسطة العالم الشهير جورجيو Georghiou بجامعة كاليفورنيا بأمريكا، حيث تبرمج المعلومات المتاحة، وبذلك يمكن استرجاعها تبعاً لعدد المعايير، أو المقاييس الخاصة بنوع الآفة، المبيد العائل، البلد، الموقع المحلي، درجة المقاومة، سنة اكتشاف الظاهرة جدول (١٥)، وتتضمن النتائج حالات المقاومة الحقلية للمبيد، وعدد حالات المقاومة التي ظهرت في المعمل. وقد أجريت بعض التجارب الخاصة واتضح منها انخفاض مستوى استجابة العشيرة للمبيد المستخدم. وأدى هذا التغير في الحساسية إلى خفض مستوى وكفاءة المكافحة، وإلى استبدال المبيد بالتالي.

وقد قامت منظمة الزراعة والأغذية "FAO" بإجراء حصر عن حالات المقاومة أعوام (٦٥- ٦٨- ١٩٧٤) من خلال انتشار الباحثين في البلاد المختلفة، وفحص التقارير الخاصة بالأبحاث التي أجريت في البلاد المختلفة، بالإضافة إلى بعض المعلومات من خلال الاتصال بالأبحاث التي أجريت في البلاد المختلفة، بالإضافة إلى بعض المعلومات من خلال الاتصال الشخصي، أو من خلال الأبحاث المنشورة. وتمكن الباحثون من تسجيل بعض حالات المقاومة لمركبات الزرنيخ، وحمض الأيدروسيانيك، ومخلوط الجير الكبريتي .. الخ وهي توضح قدرة مفصليات الأرجل على إظهار المقاومة ضد مختلف السموم. إلا أنه من المعروف الآن أن المقاومة في مجموعة الحشرات التي لم تعد تتعرض لأي ضغط انتخابي بنفس المبيد، أو غيره من المبيدات القريبة تظهر تراجعاً إلى مستويات لا يمكن تقديرها.

٣- حالة أو موقف المقاومة Status of resistance

بلغت أنواع الحشرات والأكاروسات التى ظهرت بها سلالات مقاومة لفعل المبيدات حتى نهاية عام ١٩٨٠ حوالى ٤٢٨ نوعاً جدول (١٦)، ومن بينها حوالى ٢٦٠ نوعاً (٦٠,٧٪) ذات أهمية زراعية، والباقى وعدده ١٦٨ نوعاً (٣٩,٣٪) ذات أهمية طبية وبيطرية. ويوضح الإحصائيات مدى تزايد تعداد الأنواع المقاومة فى الفترة من ١٩٠٨ حتى عام ١٩٨٠ ويظهر فى تطور حالات المقاومة فى أمراض النبات (٩١ نوعاً)، والحشائش (٥ أنواع)، والنيماتودا المتطفلة على النبات (٢ نوعان).

وقبل عام ١٩٤٦ سجلت ١٢ حالة لمقاومة مفصليات الأرجل للمبيدات، وذلك حينما عرفت أول حالة لمقاومة الـ D.D.T فى أرناس Arnas، كما سجلت فى السويد حالات مقاومة للمبيدات غير العضوية، مثل: مركبات الزرنيخ، وسيانيد الأيدروجين، ومخلوط الجير الكبريتى، والكربوليت، والسلينيم كما توجد تسجيلات مشابهة خاصة بتاريخ مقاومة مسببات الأمراض النباتية، والتى توضح انخفاض حالات المقاومات للمبيدات الفطرية النحاسية، والكريتية، والزئبقية، بينما ازدادت هذه الحالات عند إدخال مركبات Benzimidazoles. وقد أظهرت الوثائق انخفاض حالات المقاومة قبل مرحلة استخدام الـ D.D.T، وكذلك قبل استخدام المبيدات الفطرية العضوية. وقد يرجع ذلك إلى تعدد مواضع تأثير المبيدات غير العضوية وقد يرجع ذلك إلى تعدد مواضع تأثير المبيدات غير العضوية على عدة نظم حساسة داخل الحشرة. وتعزى ندرة حدوث المقاومة الوراثية فى مجموعات الحشرات غير المنتخبة إلى استحالة تواجد مختلف الجينات.

جدول (١٤): عدد أنواع مفصليات الأرجل التى تم تسجيل حالات المقاومة بها لفعل المبيدات.

الرتبة أو تحت الرتبة	مجموعة المبيد الكيميائى						الأهمية التطبيقية		المجموع النسبة المئوية	
	D.D.T	السيكلودايين	الفوسفورية	الكاربامات	البيرثرويدات	المدخنات	متنوعات	آفات طبية وبيطرية	آفات زراعية		
الأكاروسات	١٧	١٥	٤٢	٦	١	–	٣٠	١٥	٣٨	٥٣	١٢,٤
القمل الماص	٤	٤	٢	١	–	–	–	٦	–	٦	١,٤
غمدية الأجنحة	٢٤	٥٥	٢٦	٩	٣	١٤	٥	–	٦٤	٦٤	١٤,٩
جلدية الأجنحة	١	١	–	–	–	–	–	–	١	١	٠,٢
ذات الجناحين	١٠٦	١٠٧	٦٠	١١	٦	–	١	١٣٠	٢٣	١٥٣	٣٥,٨
ذباب مايو	٢	–	–	–	–	–	–	–	٢	٢	٠,٥
غير متشابهة الأجنحة	٨	١٦	٦	–	–	–	–	٤	١٦	٢٠	٤,٧
متشابهة الأجنحة	١٣	١٣	٢٨	٩	٣	٣	١	–	٤٢	٤٢	٩,٨
غشائية الأجنحة	١	٣	–	–	–	–	–	–	٣	٣	٠,٧
حرشفية الأجنحة	٤٠	٤٠	٣١	١٤	٨	–	٢	–	٦٤	٦٤	٤١,٩
القمل القارض	–	٢	–	–	–	–	–	٢	–	٢	٠,٥
مستقيمة الأجنحة	٣	٣	٢	١	١	–	–	٣	–	٣	٠,٧
خافية الأجنحة	٧	٥	٢	–	–	–	–	٨	–	٨	١,٩
هدبية الأجنحة	٣	٥	١	–	–	–	٢	–	٧	٧	١,٦
المجموع الكلى	٢٢٩	٢٦٩	٢٠٠	٥١	٢٢	١٧	٤١	١٦٨	٢٦٠	٤٢٨	
(٪)	٥٣,٥	٦٢,٩	٤٦,٧	١١,٩	٥,١	٤,٠	٩,٦	٣٩,٣	٦٠,٧	١٠٠	

معاً فى فرد واحد. وهناك شك فى أن يكون تعدد مواضع التأثير فى المبيدات غير العضوية السبب الوحيد لندرة مقاومة الحشرات لهذه المركبات وهناك عوامل أخرى لا يمكن تجاهلها تساعد هذه الظاهرة، مثل الطبيعة الأيونية للمكون السام لهذه المركبات، والتى تعمل على تقيل احتمال فقد السمية بفعل إنزيمات التمثيل.

بالإضافة إلى ما سبق فإن زيادة كمية المبيدات التى استخدمت بعد الحرب العالمية الثانية قد ساعدت على زيادة حدة المقاومة فقد قفز معدل بيع المبيدات الحشرية، والحشائشية، والفطرية من ١,١ بليون دولار عام ١٩٦٠ إلى ٣,٦ بليون دولار عام ١٩٧٠، ثم وصل إلى ٩,٧ بليون دولار عام ١٩٧٩ وتوضح هذه الأرقام الزيادة الرهيبة للضغط الانتخابى على أنواع الآفات المختلفة نتيجة لاستخدام المبيدات ومن الملفت للنظر تضاعف تعداد أنواع مفصليات الأرجل التى أظهرت مقاومة للمبيدات فى السنوات العشر الأخيرة، حيث بلغت ٢٤٤ نوعاً عام ١٩٧٠، ثم قفزت إلى ٤٢٨ نوعاً عام ١٩٨٠.

وتقع غالبية الأنواع المقاومة من الحشرات (٤٢٨ نوعاً) فى رتبة ذات الجناحين (١٥٣ نوع) تمثل ٣٥,٧٪. وقد يعكس هذا الرقم مدى قوة الضعف الانتخابى للمبيدات ضد البعوض، الذباب فى جميع أنحاء العالم ورتبتى خرشقية وغمدية الأجنحة (٦٤ نوعاً تمثل ١٤,٩٪، والأكاروسات) (٥٣ نوعاً) تمثل ١٢,٤٪، ونصفية الأجنحة (٩٥ نوعاً) تمثل ٢٢,٢٪.

جدول (١٥) : التزايد فى تعداد الأنواع المقاومة من مفصليات الأرجل خلال الفترة من ١٩٧٠- ١٩٨٠.

حالات المقاومة لكل مجموعة من المبيدات	١٩٧٠	١٩٨٠	معدل الزيادة
D.D.T	٩٨	٢٢٩	٢,٣٤
السيكلودايين	١٤٠	٢٦٩	١,٩٢
المبيدات الفوسفورية العضوية	٥٤	٢٠٠	٣,٧٠
الكاربامات	٣	٥١	١٧,٠٠
البيرثرويدات	٣	٢٢	٧,٣٣
المدخنات	٣	١٧	٥,٦٧
متنوعات	١٢	٤١	٣,٤٢
المجموع	٣١٣	٨٢٩	٤١,٣٨

من الجدول السابق يمكن تصور مدى الزيادة فى مستوى المقاومة، عندما يؤخذ فى الاعتبار عدد أنواع الحشرات المقاومة x مجموعات المبيدات التى تظهر مقاومة وعلى هذا الأساس ارتفعت حالات المقاومة من ٣١٣ عام ١٩٧٠ إلى ٨٣٩ بمعدل زيادة يصل إلى ٢,٦٥ مرة. بالإضافة إلى ذلك فإن عدد المبيدات التى تظهر مقاومة يوضح مدى ارتفاع عدد الحالات المسجلة عام ١٩٨٠حيث بلغت ١٦٤٠ حالة. ويمكن بناء على ذلك توقع الزيادة المرتفعة فى حالات المقاومة تجاه المبيدات الحديثة، حيث وصلت إلى ١٧ ضعف بالنسبة للكربامات، ٧,٣٣ ضعف للبيرثرويدات، بينما وصلت إلى ٣,٧ ضعف فى المبيدات الفوسفورية العضوية، ٢,٣٤ ضعف الـ D.D.T، ١,٩٢ ضعف لمركبات السيكلودايين. ويجب أن يكون

واضحاً أن هذه الدراسات الإحصائية هى اتجاه عام، حيث تتأثر الأعداد الحقيقية لحالات المقاومة بحجم الأبحاث الجارى فى كل منطقة، والفترة الزمنية التى ظهرت فيها نتائج هذه الأبحاث وعموماً. فإن النتائج المتاحة عن المقاومة لا تعبر تماماً عن جميع حالات المقاومة التى لم يتم تسجيلها.

ثالثاً: بعض التعاريف المستخدمة فى هذا المجال

١- الحساسية Susceptibility

تعرف السلالة الحساسة Susceptible strain (S.S)، بأنها تلك السلالة التى يعجز أفرادها عن تحمل تركيزات مرتفعة من المبيد، ويموت معظمها عند تعرضها لتركيزات منخفضة منه. وتوجد السلالة الحساسة دائماً فى الطبيعة، وذلك فى المناطق التى لم تعامل من قبل بالمبيد. ولا تحتوى الأفراد الحساسة لأى على جينات المقاومة له. ولابد من وجود سلالة حساسة قياسية حتى يتم تحديد مستوى مقاومة سلالة لمبيد كيميائى معين.

٢- التحمل Tolerance

ويعنى قدرة الحشرة على تحمل تركيز معين من المبيد دون أن تموت، وذلك بصرف النظر عن مستوى التركيز. وتحتوى جميع الكائنات الحية على بعض النظم الحيوية التى تعمل على هدم مستوى معين من تركيز المادة الكيميائية. ويتوقف مستوى الهدم على نوع الكائن الحى، ونوع المادة الطبيعية أو تحمل الأنواع. ولكل نوع من الآفات القدرة على القيام بوظائفه الحيوية بعد أن يتأثر بفعل مبيد معين، حتى يصل التركيز إلى مستوى معين يتوقف على عمر الحشرة، الجنس، الطور المعامل، نوع المبيد، طريقة المعاملة، العوامل البيئية.

ويتحدد مستوى التحمل بعوامل مختلفة، مثل: قابلية نفاذية الجلد للمبيد، سهولة امتصاص المبيد خلال القناة الهضمية، السلوك المؤثر على درجة ملامسة السم، التفاعلات البيوكيميائة التى تتداخل معها المبيدات الممتصة. كما يختلف التحمل باختلاف الأنواع ولا يختلف كثيراً فى الأنواع المتماثلة التى تعيش تحت نفس الظروف الطبيعية. ويلاحظ أن السلالات المعملية تكون أقل تحملاً للمبيد من السلالات الحقلية فى الغالب، حيث تتعرض الأخيرة لظروف بيئية غير مناسبة تؤدى إلى موت الأفراد الأقل تحملاً، وبقاء الأفراد القادرة على التحمل، بينما تربى السلالات المعملية تحت ظروف بيئية نموذجية.

٣- التحمل الفائق Vigor tolerance

وهو يمثل قدرة الحشرة على تحمل تركيز أعلى مما تتحمله السلالة الحساسة. ويرجع التحمل الفائق لسلالة ما إلى تحسين تغذية أفراد السلالة، أو زيادة فى وزن وحجم الأفراد، أو تربية سلالة من أفراد استطاعت أن تنجو من ظروف بيئية غير مناسبة. ونتيجة لهذا التعرض تكون للأفراد قدرة عالية على تحمل تركيز المبيد بدرجة أعلى مما تحملته الأجيال السابقة. ومن الجدير بالذكر أن الأفراد ذات التحمل الفائق لا تحوى أى جينات للمقاومة.

٤- المناعة Immunity

قد تورث المناعة فى الحيوان ضد العدوى بالمسببات المرضية من جيل لآخر، ويطلق عيها المناعة الموروثة Inherited immunity. وهى تشابه فى

ذلك مقاومة الآفات لفعل المبيدات، والتى تورث عن طريق انتقال جين أو جينات خاصة بالمقاومات من جيل لآخر. وقد تكون المناعة مكتسبة Acquired immunity، وذلك بمعنى أن يكتسبها الفرد أثناء حياته، وهى تختلف فى ذلك عن المقاومة. ويمكن القول بشكل عام بأن المناعة تعنى العلاقة بين الحيوان والعدوى بالمسببات المرضية، بينما تعنى المقاومة قدرة الآفة، أو الكائن الحى على مقاومة فعل مادة كيميائية سامة نتيجة صفات موروثة موجودة به قبل التعرض للمبيد.

٥- المقاومة Resistance

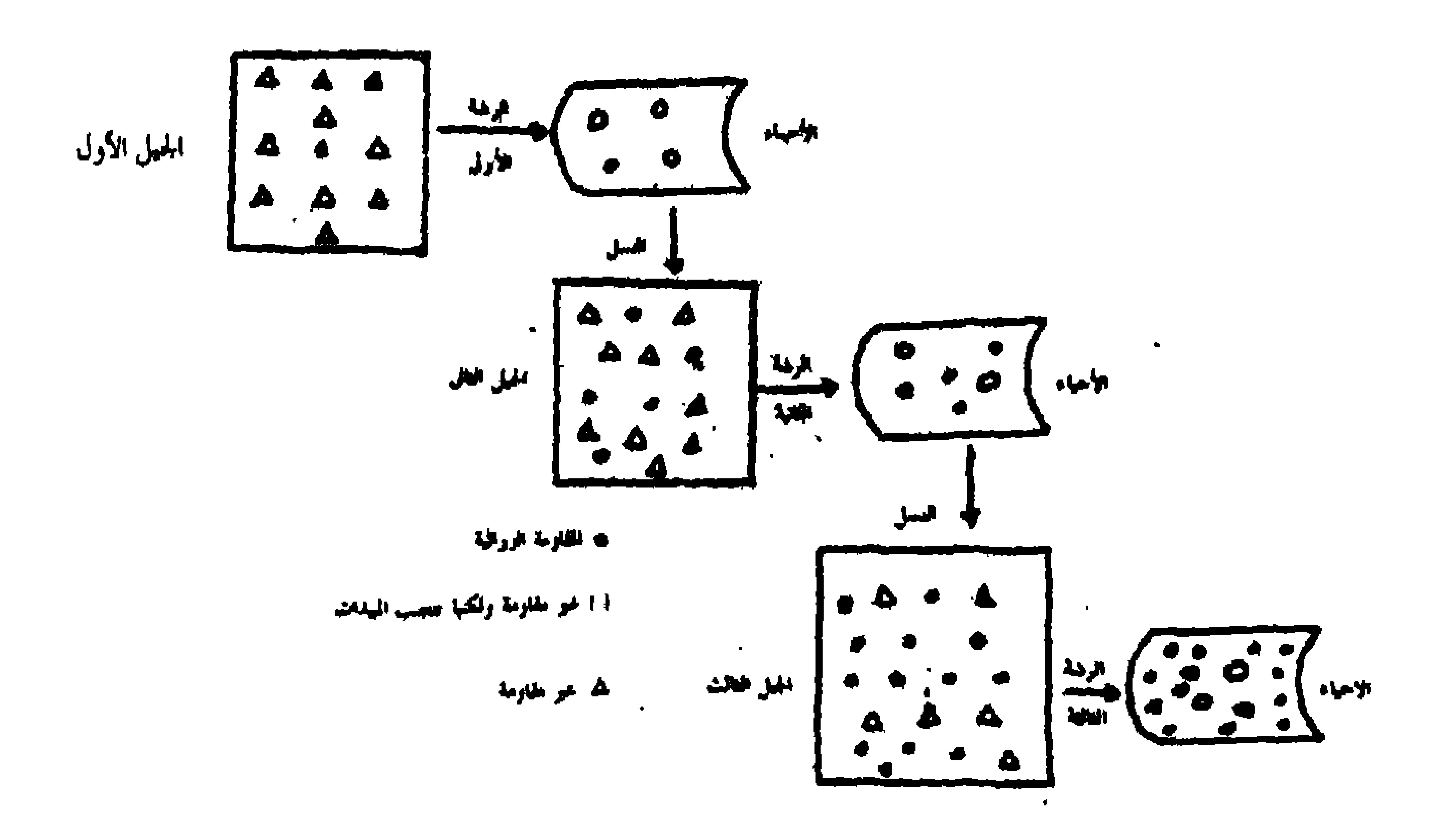
تعرف المقاومة الوراثية بأنها قدرة الكائنات الحية على تكوين سلالات قادرة على الحياة بعد تعرض أجيالها الأولى الحساسة لضغط المبيد الكيميائى. وتعمل الأفراد الحية فى جيل ما عل نقل صفة المقاومة إلى الجيل التالى. ومع استمرار التعرض يحدث انتخاب طبيعى للأفراد، وتزداد صفة المقاومة فى الأفراد، ويقل فى النهاية تأثير المبيد الكيميائى أو يعدم تماماً نظراً لزيادة نسبة الأفراد المقاومة وراثياً وتعرف السلالة الحشرية المقاومة لفعل مبيد ما Resistant strain (R.S)، بأنها تلك المجموعة من الحشرات التى يمكن لمعظم أفرادها تحمل تركيزات عالية من المبيدات الكيميائى دون أن تقتل، وذلك بالرغم من أن هذه التركيزات قاتلة لمعظم أفراد السلالة الحساسة من نفس النوع. ويشترط أن تكون الأجيال السابقة للسلالة المقاومة قد تعرضت من قبل لتركيزات من هذا المبيد، ونتج عن ذلك قتل عدد كبير من الأفراد الحساسة فى كل جيل، حتى يصبح معظم أفراد السلالة مقاوماً وراثياً للمبيد بعد عدة أجيال شكل (١٢).

٦- نسبة المقاومة Resistance ratio

يمكن تمييز السلالة المقاومة عن غيرها من السلالات عن طريق قياس LD_{50} الجرعة الكافية لقتل ٥٠٪ من أفراد العشيرة، لأى سلالة، ومقارنتها بقيمة LD_{50} للسلالة الحساسة فإذا زادت قيمة هذا المعيار للسلالة المختبرة عن عشرة أمثال السلالة الحساسة، فإن هذا يعنى أن هذه السلالة مقاومة (هوسكنز وجوردون – ١٩٥٦) ويعاد النظر فى قيمة هذه النسبة الآن، حيث يشير معظم علماء التوكسيكولوجى إلى أن قيمة العشرة أمثال ليست كافية لاعتبار السلالة مقاومة وعموماً يمكن تقدير مستوى مقاومة سلالة ما لمبيد معين تبعاً للمعادلة التالية:

$$\text{مستوى المقاومة (Resistance ratio)} = \frac{LD_{50}\ \text{للسلالة المختبرة}}{LD_{50}\ \text{للسلالة القياسية (الحساسة)}}$$

وتعتبر قيمة العشرة أمثال الحد الأدنى للمقاومة. وقد أشار Pradhan عام ١٩٦٠ إلى أن الحساسية، والتحمل الفائق، والمقاومة هى ثلاث حالات تختلف عن بعضها فى المعدل، ولا تختلف فى النوع، أى أنها ثلاث درجات على مقياس واحد، وذلك لأن الاختلاف بينها يكمن فى نسبة الأفراد المقاومة إلى باقى أفراد العشيرة فى كل حالة.



شكل (٢٠) تطور مقاومة الآفة لفعل المبيد الكيميائي

(Flint & evan de Bosch 1977)

ولتحديد ظاهرة المقاومة لآفة ما تجاه مبيد معين، يلزم الحصول على نتائج دقيقة عن نسبة الآفات الحية، والميتة بعد المعاملة في مناطق مختلفة، ثم تجرى تقديرات مؤكدة للمقاومة تحت ظروف العمل، وذلك بتعريض العشيرة الحقلية لكميات معلومة من المبيد، ومقارنتها بالسلالة الحساسة، ثم دراسة مدى نمو ظاهرة المقاومة مع تتابع الأجيال Development of resistance بإجراء ضغط انتخابى بالمبيد على الآفة (مجال الدراسة).

٧- المقاومة السلوكية Behaviouristic resistance

تعنى المقاومة السلوكية التغير فى السلوك التخصصى للأنواع، أو قدرة النوع على تجنب جرعات سامة من مبيد معين، لا تستطيع الأفراد الأخرى من نفس النوع تفاديه. ولا تعزى المقاومة السلوكية لتفاعلات بيوكيميائية معينة، أو إلى فشل المبيد فى النفاذ داخل جسم الحشرة، بل ترجع أساساً إلى سلوك غير عادى للحشرة يجعلها قادرة على تجنب المبيد الكيميائى. ويعنى ذلك أنه عند وضع تركيزات مميتة من مبيد معين على أفراد، تتميز بقدرتها على إظهار المقاومة السلوكية، فإنها تموت مثلها فى ذلك الأفراد مثل العادية. وتختلف المقاومة السلوكية عن المقاومة الفسيولوجية Physiological resistance، والتى ترجع إلى عوامل وراثية، لذا يفضل بعض العلماء إطلاق اصطلاح التجنب السلوكى Bchaviourisitic بدلاً من المقاومة السلوكية على أساس أنه لم يحدث أى ضغط انتخابى لأفراد ذات سلوك معين نتيجة لاستعمال المبيد كما فى المقاومة الفسيولوجية ومن أمثلة التجنب السلوكى قدرة بعض سلالات الصرصور الألمانى على تجنب بعض المبيدات نظراً لصفاتها الطاردة، وقدرتها أيضاً على مقاومة السيالات العصبية التى تقودها إلى البحث عن مناطق مظلمة حينما لا تعامل المناطق المضيئة بالمبيد.

ومن الضرورى التأكد من أن الحشرة تغير سلوكها بسبب مقاومتها لفعل المبيد، حتى يمكن أن نطلق على هذه الظاهرة المقاومة السلوكية لذا يلزم دراسة السلوك الطبيعى للحشرة قبل استعمال المبيد، وملاحظة التغير فى السلوك

نتيجة المعاملة بالمبيد الكيميائي. ومن الحالات التي لوحظ فيها حدوث تغير في سلوك الأفراد، ويعتقد أنها مقاومة سلوكية ملحوظة زيادة نسبة أفراد البعوض خارج المنازل بعد المعاملة بالـ D.D.T.

٨- المقاومة المشتركة Cross resistance

يستخدم اصطلاح المقاومة المشتركة في جميع الحالات التي يجري فيها ضغط انتخابي بمبيد معين، ويؤدي ذلك إلى انخفاض حساسية الآفة تجاه مبيد آخر. فقد تظهر السلالة المنتخبة بالمبيد (أ) في نفس الوقت تجاه المبيد (ب) مع العلم أن المبيد (ب) من مجموعة كيميائية أخرى، وقد عرف Grayson & cochran المقاومة المشتركة بأنها حالة تحدث حينما تكون هناك مقاومة لأكثر من مبيد كنتيجة لتعرض الآفة لأحد هذه المبيدات، وهذا ما يطلق عليه اسم المقاومة المشتركة الحقيقية True – cross resistance، أو المقاومة المشتركة غير المعقدة Uncomplicated cross – resistance.

أوضح Winteringham & Hewlett العلاقة بين المقاومة الناتجة من التعرض للمبيدات الكلورينية، والكاربامات، والمبيدات الفوسفورية العضوية. ففي حالة المبيدات الفوسفورية العضوية تصل المقاومة إلى أقصى مستوى مع مبيدات من نفس المجموعة ويطلق على ذلك المقاومة المشتركة، كما تظهر الحشرات المقاومة لفعل المبيدات الفوسفورية مقاومة لفعل الـ D.D.T وبعض الكاربامات.

وتعزى المقاومة المشتركة الفائقة للحشرة Vigor resistance، والناتجة من التغير في صفة معينة، مثل: مستوى امتصاص الكيوتيكل Cutancous absorption، أو قدرة نفاذية الغلاف العصبي، أو قد ترجع إلى إمكانية النظم الإنزيمية الخاصة بالمقاومة.

وقد قسمت المبيدات الكيميائية تبعاً لشدة المقاومة المشتركة إلى مجموعات تحتوى كل منها على عدد من المبيدات الكيميائية فإذا كانت السلالة الحشرية مقاومة لإحداها، سهل عليها تكوين مقاومة مشتركة للآخرين من نفس المجموعة. وهذه المجموعات هى:

١- مجموعة الـ D.D.T ومماثلاته التركيبية مثل: DFDT، والميثوكسى كلور.
٢- مجموعة المماثلات التركيبية للـ D.D.T المحتوية على مجموعة النيترو، مثل: البرولان، والبيولان.
٣- مجموعة سادس كلوريد البنزين والسيكلودايين، مثل: التوكسافين، والكلوردان، واللندين.
٤- مجموعة المركبات الفوسفورية العضوية.
٥- مجموعة الكاربامات.
٦- مجموعة البيرثرينات ومماثلاته المخلقة (البيرثرويدات).
٧- مجموعة الثيوسيانات العضوية، مثل: الليثان.

مع أن التجارب والدراسات الحديثة قد أوضحت أن هذه الحدود، والمجموعات قد أصبحت كثر اتساعاً.

٩- المقاومة المتعددة Poly or multi – resistance

يجب التمييز بين المقاومة المشتركة والمقاومة المتعددة، حيث تتم فى الأولى مقاومة الحشرة لفعل المبيد (ب) عند تعرضها له كنتيجة لانتخاب السلالة

قبل ذلك بفعل المبيد (أ) أما المقاومة المتعددة فتحدث حينما تنتخب السلالة بالتتابع أو بالتلازم مع مبيدين، أو أكثر من مجموعات مختلفة. ويؤدى ذلك إلى أن تصبح السلالة مقاومة لأكثر من نوع من المبيدات.

١٠- الارتباط السلبى للمبيدات Negative correlated pesticides

تمثل المقاومة المشتركة حالة ارتباط إيجابى من المبيدات، وذلك بمعنى أن المقاومة لمبيد معين تحفز ظهور مقاومة مشتركة لمبيد آخر. وعلى العكس من ذلك فهناك ظاهرة يطلق عليها الارتباط السلبى للمبيدات، والتى تعنى أن اكتساب الحشرة لظاهرة المقاومة لفعل مبيد ما يصحبه انخفاض المقاومة ضد مركب آخر، أى زيادة الحساسية الناتجة عن اكتساب المقاومة Resistance – induced enhanced susceptibility (R.I.E.S) حيث إن مقاومة الذباب المنزلى لمركب Dicaphthan تؤدى إلى انخفاض مستوى مقاومتها لمركب Ronnel، والعكس صحيح. كما أن السلالة المقاومة لمركب الفينايل ثيويوريا فى حشرة الدروسوفيلا قد أظهرت حساسية تجاه مركب الـ D.D.T، بينما كانت السلالة الحساسة له مقاومة لفعل الـ D.D.T.

١١- ظاهرة انعكاس المقاومة Reversion of resistance

تعنى ظاهرة إنعكاس المقاومة الرجوع إلى الحالة الحساسة أو الاقتراب منها. وتوجد عادة جينات مقاومة للحشرة للمبيد بمعدل تكرارى منخفض فى العشيرة قبل استعمال المبيد، ويعزى ذلك إلى التأثير الثانوى الضار لهذه الجينات على الأفراد التى تحملها. وعندما تتعرض هذه الأفراد للمبيد تتمكن من

تحمل تركيزات مرتفعة منه، بينما تقتل الأفراد الحساسة، وتزداد بذلك نسبة جين المقاومة في العشيرة. وعند إيقاف استعمال المبيد لفترة من الوقت تنعكس المقاومة، وتصبح السلالة حساسة، وذلك لأن الأفراد المقاومة للمبيد لا تتمتع بأية ميزة عن الأفراد الحساسة بعيداً عن التعرض للمبيد بل على العكس نجد أن لجين المقاومة تأثيراً ثانوياً ضاراً قد يسبب انخفاض القدرة التناسلية للحشرة سواء في صورة نقص للكفاءة التناسلية، أو نقص في حيوية وخصوبة البيض الموضوع. وقد تبقى السلالة مقاومة لفترة بعد إيقاف استعمال المبيد، وذلك عندما يكون جين المقاومة مرتبطاً بجينات أخرى مفيدة للحشرة. وقد يحدث الانعكاس نتيجة اختلاط أفراد السلالة المقاومة في الحقل بعد إبعاد المبيد بأفراد حساسة من سلالات أخرى في المناطق المجاورة غير المعاملة بالمبيد، وذلك نتيجة لهجرة الحشرات من منطقة لأخرى باستمرار، وخاصة إذا استبدل المبيد المستعمل بآخر يقتل نسبة كبيرة من الأفراد المقاومة للمبيد الأول.

وقد أظهرت الدراسات بطء انعكاس مقاومة الذباب المنزلي للمبيدات الكلورونية العضوية، بالمقارنة بسرعة انعكاس مقاومته للمبيدات الفوسفورية العضوية. وبذلك يمكن القول بأن انعكاس المقاومة قد يكون بطيئاً أو سريعاً تبعاً لنوع الحشرة، والمبيد المستعمل، ودرجة المقاومة التي وصلت إليها السلالة قبل إيقاف استعمال المبيد، والتركيب الجيني للأفراد. وقد تنعكس المقاومة لمبيد ما أثناء تعرض السلالة لمبيد آخر، ويحدث ذلك إذا اختلف الجين المتحكم في وراثة المقاومة لكل من هذين المبيدين. وإذا لم يكن هناك ارتباط بين هذه الجينات، أو عدم وجود مقاومة مشتركة بين هذين المبيدين، مثل: انخفاض

مقاومة سلالة الذباب *Chrysomia putoria* للديازينون بعد استبداله بالملاثيون الذى أظهرت الحشرات فيما بعد مقاومة لفعله، أو اختفاء مقاومة بعوضتي الجامبيا والأنوفيليس للدايلدرين بعد استبداله بالـ D.D.T.

ويمكن التوصل لسلالة مقاومة يتميز جميع أفرادها بالتماثل بالنسبة إلى جين المقاومة، وذلك عند إزالة جميع الأفراد الحساسة، والأفراد ذات التركيب الوراثى المختلط بالنسبة لجين المقاومة، أو عند تعريض الأفراد للمبيد قبل التزواج. ولابد أن يتمتع الفرد المقاوم أيضاً بالنشاط والخصوبة. ويحتمل الحصول على مثل هذه السلالة فى المعمل لإمكانية التحكم فى هذه الظروف. ولا يحدث انعكاس لمقاومة مثل هذه السلالة المتماثلة إلا إذا حدثت طفرة عكسية تعيد ظهور الجين العادى الناتج من الانتخاب الطبيعى، إلا أنه لم تظهر مثل هذه الطفرة فى السلالات المقاومة بعد. وإذا تم توريث المقاومة عن طريق عدة جينات، فإنه يصعب التوصل إلى حالة التماثل بالنسبة لجميع هذه الجينات. وذلك إما بسبب أن درجة المقاومة المرتفعة قد تنتج من وجود عدة تركيبات وراثية من هذه الجينات، أو لأن التماثل التام للجينات الكثيرة قد يكون ضاراً بالفرد، مما يجعل الحصول على سلالة مقاومة بها عدد محدد متماثل من جينات المقاومة أمراً بعيد الاحتمال.

وهناك بعض الأمثلة على سلالات ظلت مقاومة لمبيد ما حتى بعد تربيتها بعيداً عن المبيدات، حيث ارتفعت مقاومة الذباب فى باليرمو بإيطاليا لمبيدى الكلوردان، والـ D.D.T بالانتخاب فى المعمل، واستمرت هذه السلالة فى مقاومتها للـ D.D.T لمدة ٤٣ جيلاً، وذلك بعد إيقاف معاملتها بالمبيد فى

المعمل. ولا يعنى حدوث انعكاس المقاومة اختفاء جين المقاومة، حيث يوجد فى بعض الأفراد ولكن بنسبة ضئيلة وقد تكون هذه النسبة أكثر ارتفاعاً من النسبة التى كان عليها جين المقاومة قبل تعرض أفراد السلالة لهذا المبيد. وقد أظهرت الدراسات أن تعرض الحشرات مرة أخرى للمبيد لأول مرة، أى تكون السلالة بعد انعكاس المقاومة أكثر استعداداً لتصبح مقاومة عن السلالة الحساسة أصلاً. وذلك لأن التركيب الجينى للأفراد يكون أكثر استعداداً لقبول جين المقاومة.

١٢- نمو وتطور المقاومة Development of resistance

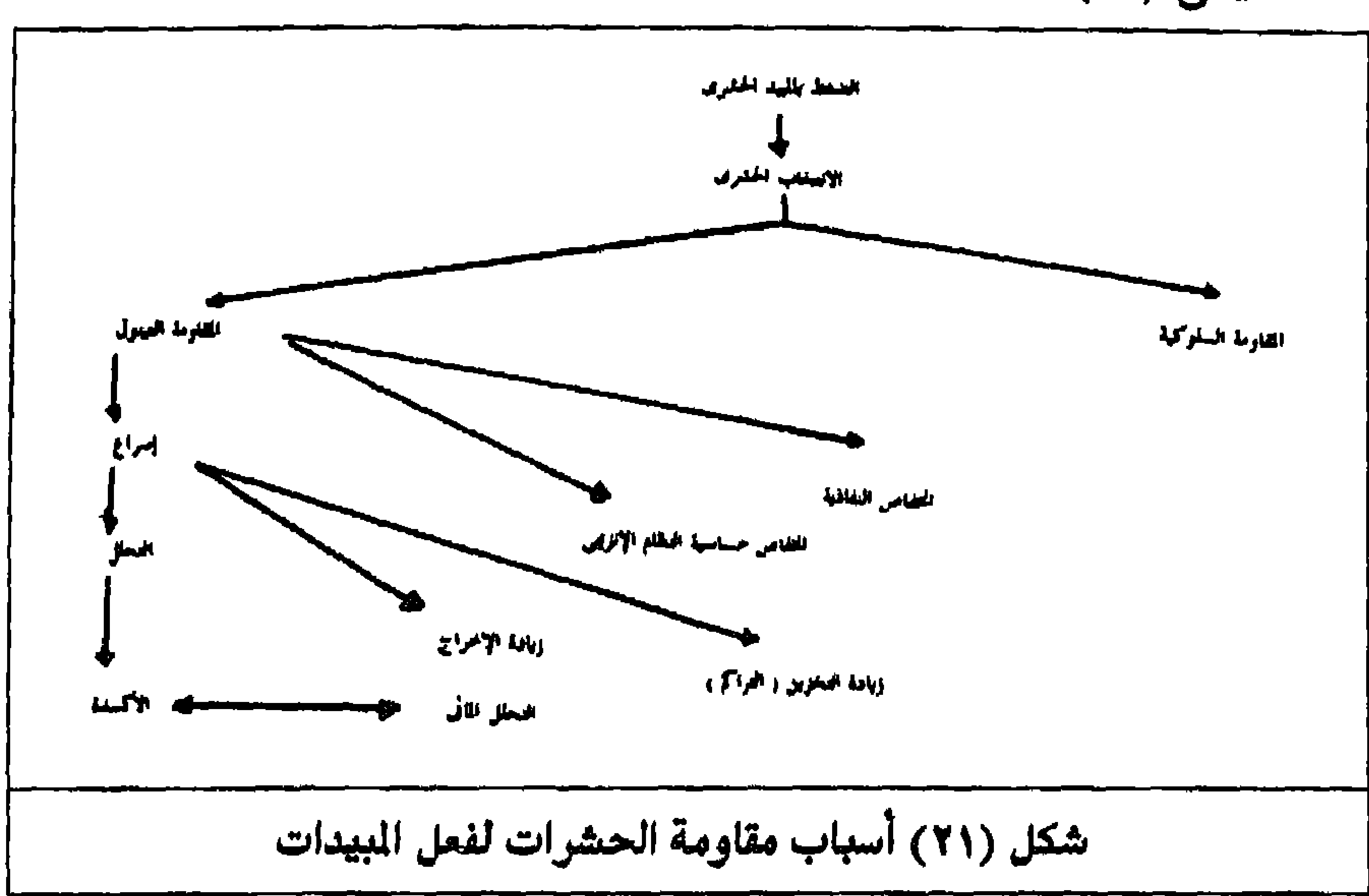
وهى تعنى دراسة مستوى المقاومة فى الأجيال المتعاقبة بعد تعرضها لتركيزات معينة من المبيدات. ويمكن لسلالة معينة اكتساب المقاومة لمبيد ما، وذلك بتعريض مجموعة معينة من الحشرات لهذا المبيد فى الأجيال المتعاقبة. وقد وجد أنه تحدث فى خلال الأجيال الأولى من بدء التعريض زيادة طفيفة فى قيمة الجرعة المميتة النصفية LD_{50} وباستمرار التعريض تحدث زيادة مفاجئة فى هذه الجرعة. وتتوقف سرعة اكتساب المقاومة على مدى الضغط الذى تتعرض له الحشرات، حيث تزداد سرعة اكتساب المقاومة إذا استعملت جرعات مرتفعة من المبيد، فإذا كان الضغط عند مستوى LD_{50} اكتسبت المقاومة بسرعة. وعند استعمال نصف هذه الجرعة تنخفض سرعة اكتساب المقاومة بدرجة كبيرة، ولا يعنى ذلك أنه ينصح دائماً باستعمال أقصى ضغط ممكن للإسراع فى اكتساب المقاومة فربما يأتى ذلك بنتائج عكسية. ويجب دائماً أن يكون عدد الأفراد الحية المكون للجيل التالى كبيراً، وذلك حتى تكون فرصة وجود عدد كبير من

الجينات، عالية فتزداد بالتالى احتمالات وجود الجينات المسئولة عن خاصية المقاومة فى هذه الأحياء.

رابعاً: العوامل البيوكيميائية المسببة للمقاومة

Biochemical factors of insect esistance

يمكن توضيح أسباب مقاومة الحشرات لفعل المبيدات فى الشكل التخطيطى (١٣).



شكل (٢١) أسباب مقاومة الحشرات لفعل المبيدات

تتحكم العوامل الوراثية فى المقاومة الفسيولوجية. وبصفة عامة فإن نفس نفاذية المبيد خلال الكيوتيكل، أو تراكم السم فى الأعضاء، مع انخفاض مستوى التمثيل قد لا يعتبر عاملاً أو سبباً رئيسياً فى مقاومة الحشرات لفعل المبيدات، خاصة الفوسفورية العضوية. وقد أثبت العالم Sawicki أن عامل تأخر حدوث النفاذية Penetration – delaying factor يعطى، منفرداً، مقاومة ضعيفة

للذباب المنزلى عند تعرضه للديازينون، وعند خلطه مع عامل فقد الإيثيل Desethylating factor.

تزداد المقاومة لفعل عديد من المركبات الفوسفورية العضوية، بالمقارنة بفعل العامل الخاص لفقد الإيثيل منفرداً، مما يوضح التداخل الكامل بين العاملين فى اتجاه رفع مستوى المقاومة. ومن المحتمل أن يبطئ عامل تأخر حدوث النفاذية من دخول مركبات الثيونات بمعدل أكبر من دخول مركبات الأوكسونات القابلة. وترجع زيادة إفراز المبيد لزيادة مستوى التمثيل، وقد لا تكون سبباً للمقاومة.

قد ترجع تقنيات المقاومة Mechanism of resistance إلى أسباب بيوكيميائية، فمن المعروف أن المبيد يقتل الآفة نتيجة تداخله مع النظام الحيوى الحساس (SM) Sensitive mechanism اللازم لحياة الآفة وعموماً قد يكون النظام الحساس للمبيد بسيطاً نسبياً، وقد يكون غاية فى التعقيد. ويؤثر المبيد الكيميائى على النظام الحساس فى اتجاهين، هما:

١- إضافة نظام واق ,Protective mechanism (PM) يعمل على منع التداخل بين المبيد، والجهاز الحساس إلى حد ما.

٢- تغيير أو إحلال النظام الحساس ببعض نظم أخرى غير حساسة لا تتأثر بالمبيد Insensitive mechanism (IM).

وعموماً.. يمكن استعراض الأسباب البيوكيميائية للمقاومة فيما يلى:

١- نظم السلوك Behavior patterns

يعتبر النظام الواقى نظاماً سلوكياً تستحدثه الحشرة لحماية نفسها من ملامسة المبيد. ففى سلالات الحشرة القشرية الحمراء المقاومة لغاز حمض الأيدروسيانيك، تطول فترة إغلاق الثغور التنفسية نظام يمكن الحشرة من مقاومة فعل الغاز. وبالرغم من فشل الدراسات المتقدمة فى تأكيد هذا الدور، إلا أنها أوضحت أن جهاز قفل الثغور قد لا يكون العامل الهام فى المقاومة، وقد تكون سرعة التخدير الوقائى Protective stupefaction فى سلالات الحشرة المقاومة للغاز هى إحدى نظم السلوك، ولكن ذلك لم يتضح بشكل قاطع حتى الآن. وهناك العديد من الاقتراحات التى لم تحظ بتأييد كاف تشير إلى أن الحشرات المقاومة تكون أكثر تجنباً للمبيد، أو قد يحدث لها تخدير بفعل المبيد، أو تمتنع عن هضم، أو ملامسة المبيد. وعموماً. يمكن اعتبار هذا العامل صورة من المقاومة السلوكية دون أن يندرج تحت المقاومة الفسيولوجية (الوراثية) الكاملة.

٢- انخفاض مستوى نفاذية المبيد داخل الحشرة

Reduced Penetration (Impermeability)

يعتبر التغير فى سمك، أو نفاذية الجلد بما يقلل من دخول المبيد داخل جسم الحشرة الاحتمال الثانى للنظام الوقائى. فعندما تلامس الحشرة مبيد ما يكون مستوى نفاذ المبيد إلى داخل الجسم بطيئاً، وتكون فرصة الحشرة فى التخلص من المبيد أكبر ما يمكن سواء بإفرازه خارج الجسم، أو بتمثيله إلى مركبات غير سامة، ويصبح تركيز المبيد الذى يصل للهدف غير كاف لإبطال

فعل، أو دور النظام الحساس، فيفشل فى قتل الحشرة. ومن المعروف أن التصلب السميك، والغليظ لجلد الحشرة يعتبر أحد أسباب مقاومة الحشرة لفعل المبيد عن ملامستها له، إذا لوحظ أن هناك ارتباطاً إيجابياً بين مقاومة الحشرة للبيرثرينات، وزيادة سمك الجلد. كما أنه من المعروف أن المقاومة الطبيعية العالية للنطاطات ضد الـ D.D.T تكون نتيجة فشل المركب فى النفاذية السريعة خلال الجليد، أو القناة الهضمية بينما يكون الـ D.D.T ساماً جداً لهذه الحشرات عند معاملته حقناً فى الدم. كذلك ترجع المقاومة العالية ليرقات خنافس الحبوب *Trogoderma granarium* إلى فشل الـ D.D.T فى اختراق الجليد، وقد يعزى ذلك إلى أن طبقة الشمع لا تذيب هذا المركب. ولم تتأكد بعد النظرية التى تفسر مقاومة الذباب المنزلى للـ D.D.T خلال جلد كل من السلالة المقاومة، والسلالة الحساسة للذباب المنزلى. وعند معاملة جرعات عالية من الـ D.D.T، وقد أعيد تأكيد هذه النظرية فى الدراسات الحديثة.

٣- انخفاض حساسية النظام الإنزيمى

Decreased sensitivity of the enzyme system

عند اختلاف السلالة المقاومة عن الحساسة فى درجة تأثر الجهاز الحساسة فى درجة تأثر الجهاز الحساس بالمبيد، بحيث تكون السلالة المقاومة أقل حساسة، أو تأثراً بالمبيد، فإن ذلك يعنى أنه إذا وجد تركيز قاتل داخل جسم السلالتين، فإن السلالة ذات الجاهز الأقل حساسية النظام الإنزيمى بها، مما يؤدى إلى موت هذه السلالة.

ومما يؤكد أهمية انخفاض النظام الإنزيمى (الجهاز الحساس)، أن الذباب المنزلى المقاوم للـ D.D.T يحتوى فى الغالب على كمية من المبيد داخل جسمه، دون أن تظهر عليه أعراض التسمم، بينما نجد أن نفس التركيز من المبيد داخل جسمه، دون أن تظهر عليه أعراض التسمم، بينما نجد أن نفس التركيز من المبيد يؤدى إلى موت الذباب الحساس. وفى تجارب على العنكبوت الأحمر *Tetranychus urticae*. لوحظ وجود تغيير فى صفات المادة الخاضعة للإنزيم بالسلالة المقاومة من نوع Lever kusen. كما وجد فى سلالتين مقاومتين من نوع Newzealand أن جين المقاومة يحدد تركيب، أو جزء من تركيب إنزيم الكولين إستريز، وأن الإنزيم المتحور أو المستبدل يؤدى إلى نقص فى حساسية العنكبوت الأحمر تعطى الحيوان الوقت الكافى لتكسير المبيد.

وعموماً.. يمكن القول بأن انخفاض حساسية النظام الحيوى الحساس يعتبر نوعاً من النظم الواقية للحشرة. ومع ذلك تشير بعض الدراسات إلى ندرة حدوث طفرات تحول النظام الحيوى الحساس إلى نظام غير حساس، حيث إن حساسية إنزيم الكولين إستريز فى الذباب المنزلى المقاوم للمركبات الفوسفورية تعادل حساسيته فى الذباب المنزلى الحساس.

٤- زيادة تركيز المادة الأساسية للجهاز الحساس Highers M concentration

يتطلب وجود تركيزات مرتفعة من المادة الأساسية للنظام الحيوى الحساس استخدام كميات أكبر من المبيد، حتى يظهر التأثير القاتل. ويقصد بالنظام الحيوى الحساس تلك الأجهزة، أو النظم الحيوية التى يؤدى تأثيرها

بالمبيد إلى ظهور أعراض التسمم على الحشرة. وقد تحدث تغييرات نوعية في هذه الأجهزة تؤدى إلى حاجة الحشرة لكميات أكبر من المبيد، حتى يظهر فعله السام. ومن لأمثلة على ذلك.. ارتفاع مستوى إنزيم السيتو كروم أو كسيديز Cytochrome oxidase في سلالة الذباب المنزلى المقاوم للـ د.د.ت بمقدار مرة ونصف أعلى من السلالة الحساسة، وارتفاع مستوى إنزيم الكولين استريز في بعض السلالات المقاومة للمبيدات الفوسفورية العضوية (العنكبوت الأحمر) بالمقارنة بالسلالات الحساسة. ومن جهة أخرى لم تلاحظ أية فروق في كمية أو نوع إنزيم الكولين إستريز بين السلالات الحساسة، والمقاومة للمبيدات الفوسفورية العضوية من الذباب المنزلى، أو بعوض الكيولكس.

٥- وجود مستويات عالية من النظم الحساسة الثانوية

Higher levels of secondary biochemical mechanisms

ويعنى ذلك زيادة كمية بعض النظم الحيوية التي لا تتأثر مباشرة بالمبيدات. فالتأثير الأولى لمركب الـ D.D.T على الجهاز العصبى غير معروف على وجه الدقة، بينما يتلخص التأثير الثانوى في زيادة إثارة الحشرة Hyper excitation؛ مما يؤدى لحدوث انقباضات عضلية عنيفة Muscular convulisions، فتستهلك الحشرة المعاملة بالمبيد كميات كبيرة من الأكسجين. ومن ثم نجد أن الزيادة في نشاط إنزيم السيتوكروم أوكسيديز Cytochrome oxidase، في سلالة الذباب المنزلى المقاوم للـ D.D.T، قد تحمى الحشرة من التأثير القاتل للمبيد، وذلك لارتباط زيادة تركيز هذا الإنزيم

برفع كفاءة الحشرة فى استخلاص الأكسجين. ويوضح هذا المثال أن ارتفاع مستوى نشاط النظام الحيوى الثانوى قد يعمل على رفع قدرة الحشرة فى التغلب على التأثير الأولى للمبيد على الجهاز العصبى.

٦- قيام نظم حيوية غير حساسة بوظيفة نظم حيوية حساسة

"By – passing" of on SM by an IM

إذا كان هناك جهازان حيويان أحدهما حساس، والآخر غير حساس، ويقوم كلاهما بنفس العمل داخل جسم الحشرة، فعند إجراء العمليات الحيوية خلال النظام غير الحساس بمستوى أعلى من النظام الحساس تصبح الحشرة مقاومة لفعل المادة السامة.

وخير مثال على ذلك وجود ثلاثة نظم أساسية رئيسية مسئولة عن استخلاص الأكسجين أثناء عملية التنفس، وهى إنزيمات السيتو كروم التى تحتوى على الحديد، وإنزيمات الأوكسيديز التى تحتوى على النحاس، وإنزيمات الأوكسيديز التى تحتوى على الفلافوربروتين. وتمنع بعض السموم، مثل: غاز سيانور الأيدروجين HCN، وثانى كبريتور الكربون عمل الإنزيمات التى تحتوى على معادن الحديد والنحاس، ولكنها لا تثبط فعل الإنزيم المحتوى على الفلافوربروتين. وقد لوحظ أن طور العذراء فى حشرة *Platysamia cecropia* يقاوم بشدة فعل غاز السيانيد لانخفاض مستوى الإنزيمات المحتوية على المعادن فى هذا الطور، مع قيام إنزيم الفلافوربروتين أوكسيديز بالدور الرئيسى فى عملية

التنفس. أما بقية أطوار الحشرة فهى حساسة لغاز HCN نظراً لأنها تعتمد على إنزيمات التنفس المحتوية على معادن.

٧- زيادة مستوى تخزين المبيد (المتراكم)

Increased storage (accumulation)

كلما زادت قدرة الحشرة على تخزين كمية من المبيد، أو أحد نواتج تمثيله السامة فى أنسجة غير حساسة، انخفضت الكمية الواصلة من المبيد للجهاز الحساس، وتمكنت الحشرة بالتالى من تحمل تركيز أعلى من الحشرة التى لا يمكنها تخزين المبيد، أو أحد نواتج تمثيله. وتزيد كمية المبيد داخل الجسم فى بعض الحالات إلى مستوى لا يمكن تخزينه، وبذلك تصل الزيادة إلى الجهاز الحساس، وتؤدى إلى موت الحشرة إذا كنت كافية. ويحدث التخزين غالباً فى الأجسام الدهنية للحشرة؛ لذا تؤدى زيادة درجة ذوبان المبيد فى الدهون إلى زيادة معدل التخزين من جهة، وخفض كمية المبيد التى تصل للجهاز الحساس من جهة أخرى. وعلى هذا الأساس وضعت نظرية التوزيع Distribution theory، أو نظرية الحاجز الدهنى Lipid barrier theory، والتى تفترض حدوث بعض التغييرات الكمية والنوعية فى الأنسجة الدهنية للحشرات المقاومة، بما يؤدى إلى زيادة الكمية المخزنة من المبيد فى هذه الأنسجة، وبالتالى لا تصل إلى الأماكن الحساسة من جسم الحشرة.

ولقد تمكن وإيزمان عام ١٩٥٧ من رفع درجة تحمل الذباب المنزلى للـ D.D.T عن طريق الحقن بزيت الزيتون، مما زاد من قدرة الحشرة على التخزين. وعلى العكس. تمكن الباحث من رفع مستوى حساسية الذباب للمبيد

عند حقنه بإنزيم الليبيز الذى يحلل الدهون، فانخفضت كمية الـ D.D.T الذائب فى الدهن، والمخزن بها.

مما سبق.. يتضح أن تخزين المبيد، أو أحد نواتج تمثيله السامة فى أنسجة غير حساسة فى جسم الحشرة يقلل من كمية المبيد التى تصل للجهاز الحساس، ويصبح الجسم بذلك قادراً على هدم الكمية الباقية، وتحويلها إلى مركبات أقل سمية، ثم طردها خارج الجسم. وعموماً لا يمكن اعتبار التخزين العامل الوحيد المسئول عن مقاومة الحشرة لفعل المبيد، ولكن هناك العديد من العوامل الحيوية الأخرى فى هذا السبيل.

٨- سرعة إفراز المبيد خارج الجسم Increased excretion

تشير الدراسات إلى إمكانية نفاذ تركيز مميت من المبيد، ووصله داخل جسم الحشرة. وعلى الجانب الآخر يتم إفراز معظمه خارج الجسم بسرعة، فتكون كمية المبيد التى تصل إلى الجهاز الحساس غير كافية لإحداث القتل. وقد لوحظ أن الصرصور الأمريكى يطرد مبيد الديميتان Dimetan على صورته الأصلية دون أى تغيير إلى خارج الجسم. وخير مثال على تمثيل المبيد، وتحويله إلى مركبات أخرى معاملة يتم طردها خارج الجسم، ما حدث بعد ٢٤ ساعة من المعاملة السطحية لسلالة الذباب المنزلى المقاوم لمبيد الديلان Dilan (خليط من البرولان والبيولان) بمركب البيرولان، حيث تم امتصاص نصف تركيز البرولان المستخدم، ولم تتبق فى جسم الحشرة سوى كمية ضئيلة من المركب، بينما وجدت كميات كبيرة من مركبين سامين فى براز الذباب، أحدهما يشابه البرولان فى خواصه الكيميائية ويقاربه فى سميته ليرقات البعوض، والآخر

يختلف عن البرولان كما أنه أقل سمية. وكان تواجد هذين المركبين بنسبة ٧٥٪ و٩٤٪ من تركيز البرولان على التوالى. وعند تعريض يرقات بعوض الأيبيدس Aedes aegypti للـ D.D.T بتركيز جزء المليون، وقامت الحشرة بمجابهة السم حيث أفرزت القناة الهضمية الغشاء حول الغذائى Peritrophic membrane، وازداد فى الطول، حيث وصل إلى ٣مم، بينما يبلغ طول الغشاء فى اليرقات العادية حوالى ٠,٥مم. ويتم طرد الغشاء المحتوى على الـ D.D.T إلى خارج الجسم. وتعتبر هذه الوسيلة هامة فى تخلص الحشرة من السم.

٩- نظم إبطال مفعول السم Detoxication mechanisms

بعد دخول المبيد جسم الحشرة، فإنه يتعرض لمجموعة من التفاعلات الحيوية المختلفة، يعمل معظمها على تحويل المبيد إلى مركب أقل سمية، أو عديم السمية للحشرة (تحول هدمى)، وقد تحوله إلى مركب يسهل على الحشرة طرده من الجسم. وفى حالات قليلة. قد يتحول إلى مركب أكثر سمية (تحول تنشيطى) وقد ثبت من الدراسات أن من أهم العوامل المسببة لمقاومة الحشرات لمعظم المبيدات، تلك التفاعلات الإنزيمية التى تغير جزئ المبيد بعد دخوله الجسم بسرعة، وتحوله إلى مواد غير سامة. وهى تعتبر من أهم نظم إبطال مفعول السم Detoxication mechanisms، بحيث تكون النتيجة النهائية فشل المبيد فى الوصول إلى الهدف بالتركيز القاتل. ومن المتوقع وجود هذه الأجهزة طبيعياً فى الحشرات، وذلك لحمايتها من المواد الكيميائية السامة.

وقد قيم Wintering ham عام (١٩٦٢) نتائج بعض الدراسات التى أظهرت فروقاً واضحة فى معدل إبطال مفعول السم بين الحشرات العادية والمقاومة، حيث كان هذا المعدل أعلى فى السلالات المقاومة عنه فى الحساسة. وقد ذكر هذا الباحث أيضاً أن معدلات نشاط العمليات الحيوية كالتمثيل مثلاً تعتمد أساساً على الحالة الصحية للحشرة، فعند معاملة حشرة مقاومة، وأخرى عادية بجرعات متساوية من المبيد، فمن المتوقع انخفاض معدل حدوث التمثيل داخل الحشرة العادية نتيجة لحساسيتها، بينما لا يتأثر معدل تمثيل المبيد كثيراً فى الحشرة المقاومة. وبناءً على ذلك يمكن استنتاج أن زيادة معدل إبطال مفعول السم فى الحشرات المقاومة، بالمقارنة، بالعادية قد تكون نتيجة لظاهرة المقاومة وليس سبباً لها. وفيما يلى أهم الإنزيمات الهادمة للمبيدات:

أ- الإنزيمات الهادمة للـ D.D.T DDT-detoxifying enzymes

لوحظ أن مقاومة الذباب المنزلى للـ D.D.T يتحكم فيها ثلاثة جينات على الكروموسوم الثانى، وجين مفرد على الكروموسوم الخامس، ويتحكم الأخير فى تكوين إنزيم DDT dehydrochlorinase، والذى يعمل على إزالة جزئ كلوريد الأيدروجين من الـ D.D.T ولا يوجد هذا الإنزيم فى طور البيضة، أو الأعمار اليرقية الأولى، وإنما يظهر بعد ذلك، ويزداد فى المستوى خلال طور اليرقة، ويصل لأقصاه فى طور العذراء. ويستمر هذا الإنزيم فى الثبات خلال السبعة أيام الأولى من طور الحشرة الكاملة. ويتوزع هذا الإنزيم فى أنسجة الحشرة الكاملة، كما يتركز أساساً فى الأجسام الدهنية، والجهاز العصبى المركزى، والجلد، والهيموليف، والعضلات على الترتيب. ويكون الإنزيم النقى

عبارة عن جلوبيولين، وزنه الجزيئى أقل من ٨٠٠٠٠. ويحتاج الإنزيم إلى مادة الجلوتاثيون Glutathion كعامل مساعد فى تحويل الـ D.D.T إلى DDE. كما وجد أن الأيونات المعدنية التى تربط مجموعة (SH)، أو المركبات التى تربط المعادن لا تثبط نشاط الإنزيم. وتبلغ درجة الحموضة الملائمة لنشاط الإنزيم ٧،٤. ومن الجدير بالذكر أن نشاط الإنزيم على ممثل DDD يبلغ ٤ أمثال نشاطه على الـ D.D.T.

بينما ترجع الطريقة الثانية لفقد سمية الـ D.D.T فى الحشرات إلى حدوث عملية هيدروكسلة لذرة الكربون فى الوضع ألفا، وتتكون عنها مركبات الكلثين وهو مبيد أكاروسى فعال. وقد لوحظ حدوث هذا النظام من التفاعلات التىتؤدى إلى فقد السمية فى معظم الحشرات، مثل: الصرصور الأمريكى، والألمانى، وذبابة الدروسوفيلا. ويتبع الإنزيم المسئول عن عملية الهيدروكسلة مجموعة الأوكسيديز التى تحتاج إلى وسيط $NADPH_2$ وجزئ أكسيجين، والماغنسيوم Mg^{++}، والنيكوتين أميد Nicotinamide ويتركز هذا الإنزيم فى المستخلصات الميكروسومية.

ب- الإنزيمات الهادمة للمبيدات الفوسفورية O.P. detoxifying enzymes

تتحكم النظم الوراثية فى تقوية وتنشيط إنزيمات التحلل المائى، وهى ما يطلق عليها بالمقاومة الفسيولوجية. وهى أهم النظم الميكانيكية التى تسبب مقاومة الحشرات لفعل المبيدات الفوسفورية العضوية. ويعتبر الحامض القوى الناتج من التحلل المائى للمبيد مثبطاً ضعيفاً لإنزيم الكولين إستريز، وذلك

لوجود الشحنة السالبة القوية التى تضعف من صفات ذرة الفوسفور المحبة للإلكترونات، فتقلل من قدرة فسفرة الإنزيم. وهناك علاقة عكسية بين مستوى الأكسدة والتحلل المائى، وذلك فيما يختص بتحديد مستوى سمية المبيد. وتعتبر هذه العلاقة مقياساً لدرجة مقاومة الحشرة لفعل المبيد الفوسفورى، وتتمثل فى المعادلة التالية:

$$\frac{I}{T} = R = \frac{\text{التحلل الإنزيمى Enzymatic hydrolysis (Detoxication)}}{\text{الأكسدة الإنزيمية Enzymatic oxidation (Activation)}}$$

وتختلف هذه النسبة خلال أطوار الحشرة فى السلالات الحساسة. وعلى سبيل المثال. يؤدى النقص فى الأجسام الدهنية فى أطوار معينة إلى انخفاض نشاط النظام الميكانيكى للأكسدة، والذى يوجد فى هذه الأجسام الدهنية مع زيادة فى نظم التحلل المائى المسئولة عن فقد السمية. وعليه تلزم معاملة المبيد الحشرى فى الطور الحساس للآفة. ولا يعنى ذلك إغفال باقى النظم الميكانيكية الخاصة بالمقاومة. إذا أظهرت الدراسات تحلل المبيد الحشرى بفعل البكتيريا Pseudomonas melophthora وقد لوحظ وجود البكتيريا فى جميع الأطوار الحشرية، وقدرتها على تمثيل المبيدات الفوسفورية العضوية.

ومن أهم إنزيمات التحلل المائى:

١- إنزيم الفوسفاتيز، أو الاستريز الأليفاتى

Phosphates (Aliphatic ester hydrolyzing enzymes) (Aliesterases)

لاحظ Van Aspern & Oppenoorth عام (١٩٥٩) أن سلالة الذباب المنزلى المقاومة تحتوى على كمية من إنزيم الإستريز الأليفاتى أقل من الكمية التى تحتوى عليها السلالة الحساسة. وقد أجريت بعض الأبحاث لدراسة العلاقة بين إنزيمات Aliesterases، وارتباطها بفقد سمية مبيدات الباراثيون، والديازينون، والملاثيون فى كل من السلالة الحساسة والمقاومة للذباب. واعتماداً على انخفاض مستوى إنزيمات Aliesterases وارتباطها بمقاومة بعض السلالات للمبيدات الفوسفورية العضوية، افترض وجود إنزيم الإليستريز الطفرى Mutant aliesterase، وتفترض هذه النظرية وجود جين أصلى على الكروموسوم الخامس يتحكم فى إنتاج الأستريز فى السلالة الحساسة لهذه الحشرة، وقد حدثت طفرة لهذا الجين فى السلالة المقاومة مكوناً إنزيم الفوسفاتيز Phosphatase، والذى تخصص فى مهاجمة الملاأوكسون، والبارأوكسون، والديازأوكسون، وعموماً فإن لإنزيمات الفوسفاتيز القدرة على هدم إسترات حامض الفوسفوريك والثيوفوسفوريك، ولكنها لم تنجح فى تحليل استر الميثايل لحامض البيوتريك (مبيد DDVP)، والذى يحلله الإستراز الأليفاتى. وتتم فسفرة كل من الإستراز الأليفاتى، والفوسفاتيز بسرعة بواسطة المبيد

الفوسفورى العضوى، كما تتم إزالة الفوسفور من إنزيم الفوسفاتيز فى الغالب، بينما تتم إزالته ببطه من الإستراز الأليفاتي.

من المعتقد أن إنزيمات الإستراز الأليفاتي الطفرية قادرة على منع المبيد الفوسفورى العضوى من الوصول إلى الجهاز الحساس بتركيز قاتل، بينما تعمل عوامل أو إنزيمات أخرى على هدم جزء من المبيد. وتوجد هذه العوامل فى كل من الحشرات الحساسة والمقاومة. ويرجع السبب الرئيسى فى مقاومة. ويرجع السبب الرئيسى فى مقاومة الذباب المنزلى، لفعل المبيدات الفوسفورية العضوية إلى سرعة هدم المبيد بفعل إنزيم الفوسفاتيز. وهناك مبيدات فوسفورية عضوية قد تنجح فى تثبيط إنزيم الإستراز الأليفاتي الطفرى (المحور)، أى أنها تعمل على فسفرة الإنزيم، ولا تتم إزالة الجزء الفوسفورى منه، مثل: مشابه البروبايل أو كسون الذى يعمل كعامل منشط للديازينون فى السلالات المقاومة، حيث إن فسفرته لإنزيم الفوسفاتيز غير عكسية.

٢- إنزيم الكربوكسى إستريز Carboxy esterases

تعمل إنزيمات الكربوكسى إستراز على التحلل المائى لمجموعات الكربوكسى (C_2H_511) فى استرات الأحماض الكربوكسيلية للمبيدات، مثل: الملاثيون. ولقد وجد أن خصائص هذه الإنزيمات فى يرقات البعوض الحساسة، والمقاومة للملاثيون متشابهة، ولكن تركيزه يماثل ١٣ مرة ضعف تأثيره فى السلالات المقاومة لهذا المبيد. وعليه يقال إن مقاومة هذا النوع للملاثيون مرتبطة

بألكيل الجين الذى ينظم ويتحكم فى تخليق هذا الإنزيم، ولم تلاحظ أية زيادة فى نشاط الفوسفاتيز فى اليرقات المقاومة.

وجد الباحثان Krueges & O'brien عام (١٩٥٩) أن الذباب المنزلى المقاوم قد نجح في هدم مبيد الملاثيون بواسطة إنزيم الفوسفاتيز، بينما تم هدم الملاثيون فى الصرصور الأمريكى، والألمانى بواسطة إنزيم الكربوكسى إسترايز والفوسفاتيز. كما لوحظ، فى يرقات بعوض الكيولكس *Culex tarsalis* الحساسة والمقاومة للملاثيون، تحول ٥–١٠٪ من الملاثيون إلى مركبات قابلة للذوبان فى الماء، تحول ٣/٢ هذه المركبات نتيجة نشاط إنزيم الكربوكسى إستريز، وتحول الثلث الباقى نتيجة نشاط إنزيم الفوسفاتيز، أى أنه رغم وجود الفوسفاتيز ونشاطه فى هدم الملاثيون، إلا أن الفرق الأساسى بين اليرقات الحساسة والمقاومة كان فى زيادة كمية الكربوكسى إستريز فى الحشرات المقاومة. ثبت أن إنزيم الكربوكسى إستريز بروتينى التركيب، ووزنه الجزيئى ١٦٠٠٠ ويماثل إنزيم اليرقات الأمينية العطرية، والثنائية القلوية، ولكنه أكثر تأثراً بالحرارة ويرسب فى الوسط الحامضى، وذلك فى حالة السلالات المقاومة، بينما لم يكن كذلك عند استخلاصه من اليرقات الحساسة. وكان إنزيم الفوسفاتيز أكثر نشاطاً فى اليرقات الحساسة عن اليرقات المقاومة للملاثيون، كما أظهرت هذه اليرقات تحملاً أقل للمركبات الفوسفورية العطرية بالمقارنة باليرقات الحساسة للملاثيون، وكان إنزيم الكربوكسى إستريز، فى هذه السلالة، متخصصاً فى هدم الملاثيون، والملاأوكسون. وانخفضت درجة تحمل السلالة بتعريضها لنواتج تمثيل الملاثيون التركيبية.

ولقد أجريت دراسات على أربع سلالات عن أكاروس Tetranychus urticae، فواصل مستوى مقاومة سلالة بلوفت Blauvelt إلى (٦٠ ضعفاً) الحساسة. أما سلالة ليفر كوزن Leverkusen المقاومة فقد كانت أكثر مقاومة للملاأكسون (٦٠ ضعفاً) عن الملاثيون (٧,٥)، وبلغت درجة استريز في هذه السلالات وجد أنه كان أكثر حساسية للمبيدات الفوسفورية العضوية في سلالات ليفركوزن، ونياجرا الحساسة، وبلوفت عن سلالة ليفر كوزن المقاومة بما يتراوح ٢,٥- ١٢ ضعفاً. كما كانت أفراد سلالة بلوفت أكثر قدرة على تحمل الملاثيون، وأنشط في هدمه داخل الجسم، تليها سلالة ليفر كوزن المقاومة، ثم ليفر كوزن الحساسة ثم، نياجرا. ويرجع حوالي ٨٠٪ من نواتج هدم الملاثيون إلى نشاط الكربوكسي إستريز. ووجد كذلك أن أفراد سلالتي بلوفت وليفر كوزن المقاومة يحتويات على كمية من إنزيم الكربوكسي إستريز، وإنزيم الفوسفاتيز أكبر مما يحتويه أفراد السلالتين الحساستين.

٣- إنزيم الإستراز العطرى Aromatic esterases

يعمل الإستريز العطرى على تحلل استرات الفينايل، مثل: البارأوكسون، والباراثيون. وقد وجدت كميات صغيرة من هذا الإنزيم في جسم الذباب المنزلى الحساس، ولكنه وجد بكثرة في القناة الهضمية للصرصور. وقد أمكن تحضير هذا الإنزيم من سلالة ذباب منزلى مقاوم لـ DFP، كما وجد أن هذا التحضير لم يحلل البار أوكسون.

يتضح مما سبق.. أن مقاومة الحشرات للمبيدات الفوسفورية العضوية تتوقف على مجموعة من الإنزيمات الهادمة، والتي يمكن لكل منها أن تمثل

المبيد الفوسفورى العضوى. وتختلف أهمية كل إنزيم فى تحديد ظاهرة المقاومة باختلاف نوع المبيد ونوع الحشرة. فمثلاً. يختلف سبب مقاومة الذبابة المنزلية للملاثيون عن سبب مقاومتها للباراثيون. فبالرغم من تماثل الحالتين فى نقص كمية الإستراز الأليفاتى، وزيادة الفوسفاتيز، نجد أن الذباب المقاوم لأحدهما ليس مقاوماً للآخر. ويعتقد أن ذلك يرجع لاختلاف نوع الفوسفاتيز فى الحالتين، كذلك فإن سبب مقاومة الذباب المنزلى للملاثيون يختلف عن سبب مقاومة بعوض الكيولكس *Culex tarsalis* له. فمقاومة بعوض الكيولكس ترجع لزيادة إنزيم الكربوكسى إستراز. لذا لم تظهر حتى الآن سلالة مقاومة لجميع المبيدات الفوسفورية العضوية بعكس الحالة بالنسبة للـ D.D.T ومجموعته، فهناك سلالة للذباب المنزلية مقاومة لمعظم المبيدات الكلورينية المعروفة.

ج- الإنزيمات الهادمة للكاربامات Carbamate detoxifying enzymes

تتمثل طرق تمثيل وهدم مركبات الكاربامات فيما يلى:

١- هيدروكسلة الحلقات العطرية (تحلل مائى) Hydroxylation of aromatic rings.

٢- فقد الألكيل لمجموعة النتيروجين (N)، أى إزالة مجاميع الألكيل المرتبطة بذرة النيتروجين N- dealkylation.

٣- فقد الألكيل لمجموعة الأكسجين (O)، أى إزالة مجاميع الألكيل المرتبطة بالأكسجين O-dealkylation.

وتمثل الطرق الثلاثة السابقة مواضع تفاعل لإنزيمات الأكسدة Mixed function oxidases وقد لوحظ أن العديد من المركبات يتم تمثيله من خلال

التفاعلات السابقة، مما يؤدى لهدمها بفعل الإنزيمات إلى جزئ أكسجين ومجموعة NADPH2، حتى تكون لها القدرة على هيدروكسلة المركب. وتحتاج هذه العملية إلى مرافق نحاسي هو أيون Percurpryl، مثل: Cuo^{+}. Ocu^{+} فقد لوحظ أن لإنزيمات Microsomal oxidases القدرة على أكسدة مشتقات (N-N-dimethyl carbamates)(N-methyl) ويتم تثبيط فعل هذه المؤكسدات مع إضافة منشطات السيسامكس، والببرونيل بيوتوكسيد، MGK 264 ولقد أظهرت الدراسات أن المستحضر الميكروسومى المتجانس للذباب المنزلى تحدث له عملية هيدروكسلة بالحلقة العطرية (النفثالين) ويمكن إيقاف هذا التفاعل باستخدام المنشطات، مثل: البيرونيل بيوتوكسيد، والسلفوكسيد، والبروبيل ايسوم، والسيسامكس. وقد لاحظ Wilkinson أن الإنزيمات النموذجية المسئولة عن هدم مركبات الكاربامات فى الذباب المنزلى، هى: Microsomal, tyrosinase وتنخفض قدرة هذه الإنزيمات المثبطة باستخدام المنشطات، كما يؤدى إنزيم Phenolase إلى هيدروكسلة الحلقة العطرية لـ Ary N-methyl carbamates.

وتوجد فى جسم الحشرات عدة إنزيمات مؤثرة على مبيدات الكاربامات، مثل: إسترز الكولين حيث يتم تثبيط هذا الإنزيم بفعل المبيدات الفوسفورية العضوية، ومبيدات الكاربامات. قد وجد أن هذا الإنزيم يمكنه تحليل مبيدات الكاربامات ببطء.

وهناك إنزيم أقل تخصصاً من الإنزيم السابق بالنسبة إلى نوع المادة التى يمكنه أن يحللها، وهو الإسترز الأليفاتى وهو يحلل استرات معظم الأحماض

الأليفاتية المحتوية على عدد من ذرات الكربون يتراوح ما بين (٢- ٦)، وهو يفضل الإستريز قليلة الذوبان في الماء. وقد وجد أن لبعض الكاربامات قدرة على تثبيط الإستريز الأليفاتي، مثل : السيفين، والإيزولان الذى ثبط الإستريز الأليفاتي المستخلص من الذباب المنزلي بتركيز يوازى ١٠ أمثال التركيز الذى أمكنه تثبيط إستريز الكولين.

كما يحلل الإستريز العطرى مركبات الكاربامات، وقد لاحظ Metcalf وآخرون عام (١٩٥٦) رأس وعصب الصرصور الأمريكي يحتويان على كميات كبيرة من الاستريز العطرى، ولكنه لا يثبط بواسطة المركب الكارباماتي Physostigmine.

وقد اقترح وجود إنزيم يحلل الكاربامات مائياً، وهو إنزيم إستريز الكاربامات Carbamic esterase وهو أكثر نشاطاً في تحليل الكاربامات القوية في تثبيط إستريز الكولين، ويحلل إستريز الكاربامات مركبي السيفين، والبيرولان بسرعة في الذبابة المنزلية والصرصور، ولكنه يحلل الدايميتلان ببطء. وقد أيد ذلك أن إضافة الدايميتلان مع السيفين، أو البيرولان تنشط السمية، وذلك لتثبيط الدايميتلان لإنزيم إستراز الكاربامات في الذبابة المنزلية، وهو الإنزيم الذى يهدم السيفين والبيرولان بسرعة فيبطل هدمهما ويصبحان أكثر سمية ولقد أقترح أن هدم السيفين يحدث بواسطة مهاجمة الإنزيم للرابطة الإسترية، وتعمل المنشطات Synergists على تثبيط عمل الإنزيمات الهادمة للكاربامات.

الباب الحادى عشر

التحكم المتكامل فى مكافحة الآفات

الباب الحادى عشر

التحكم المتكامل فى مكافحة الآفات

Integrated Pest Management (IPM)

أولاً: مقدمة:

يعنى التحكم المتكامل للآفات (IMP)، اختيار Selection، وتكامل Integrated وسائل مكافحة الآفات، والتى تعتمد على تتابع عمليات التنبوء الاقتصادى، والاجتماعى والبيئى، وقد عُرفت منظمة الأغذية و الزراعة (FAO) عام ١٩٧٣، المكافحة المتكاملة للآفات بأنها أسلوب أيكولوجى شامل، يستخدم أنواعاً مختلفة من تقنيات، وتكنولوجيات المكافحة، مع التوفيق فيما بينها ضمن نظام مدروس يحقق سياسة التحكم فى تعداد الآفات، ويسعى نظام التحكم المتكامل للآفات إلى الاستفادة القصوى من الوسائل الطبيعية، والموجودة فعلاً للمكافحة مثل: (الظروف الجوية ـ مسببات الأمراض ـ المفترسات ـ الطفيليات)، بالإضافة إلى استخدام وسائل المكافحة الزراعية، والحيوية، والكيمائية، مع الاستعانة بكل ما يؤدى إلى إحداث تغير، أو تحوير فى وسط معيشة الآفة الدقيق Habitat.

وتهدف وسائل المكافحة التطبيقية، والتى يتدخل فيها الإنسان إلى محاولة حفظ تعداد الآفة إلى حد أقل من مستوى الضرر الاقتصادى، ويتم تقدير هذا المستوى بالفحص الدوى لمستوى الإصابة الحيوية وتكاليف المكافحة البيئية، والاجتماعية، والاقتصادية، وحتى تحقق هذه المكافحة أكبر قدر من

الفعالية - ينبغى تحديد مستويات الحد الاقتصادى الحرج للإصابة بطريقة واقعية، حتى يتسنى تحديد مدى الحاجة لاتخاذ إجراءات المكافحة، وفى نفس الوقت ينبغى اتخاذ كل إجراء ممكن لحماية العوامل الطبيعية التى تقضى على الآفات والمحافظة عليها، وعندما تكون هناك حاجة إلى اتخاذ إجراءات غير طبيعية للمكافحة، (مثل: المعاملة بالمبيدات، إطلاق الطفيليات أو المفترسات، أو رش مسببات الأمراض، فإنه من الواجب تطبيق هذه الإجراءات بطريقة انتقائية بقدر الإمكان، وبشرط توافر المبررات الاقتصادية والبيئية لاستخدامها. والهدف النهائى لأسلوب المكافحة المتكاملة هو الحصول على أكبر عائد ممكن بأقل تكاليف ممكنة، مع مراعاة القيود البيئية والاجتماعية فى كل نظام بيئى، ومراعاة المحافظة على البيئة على المدى الطويل).

ثانياً: برامج المكافحة المتكاملة:

من الاتجاهات الحديثة المتفق عليها ضرورة الاتجاه إلى برامج المكافحة المتكاملة حيث يجمع بين المكافحة الأحيائية والمكافحة الكيماوية وغيرها من وسائل المكافحة لتحقيق أفضل برامج مكافحة الآفة والحد والتحكم فى تعدادها. وليس من اللازم أن تكون وسائل المكافحة الأحيائية أو الكيماوية وسائل مترادفة إذ أنها فى كثير من الأحيان تكون مكملة لبعضها ويمكن عن طريق فهم طبيعة الآفة فهماً كافياً يمكن جعل هاتين الوسيلتين متكاملتين.

والسبب الأول الذى قد يكون مسئولاً عن عدم توافق هاتين الطريقتين للمكافحة هو أنه كثيراً ما يغيب عن بالنا تبين الحقيقة فى أن الحد من تعداد

آفة معينة من مفصليات الأرجل تشكل مشكلة بيئية معقدة ويترتب على ذلك أننا نمعن فى فرض المبيد الحشرى الكيميائى مثلاً على النظام البيئى بدلاً من أن نحاول وضعه بطريقة ملائمة لا تتعارض مع تأثير العوامل البيولوجية الأخرى.

ومن الناحية الأخرى فليس من الحكمة فى شئ أن نقرر استبعاد استخدام المكافحة الكيماوية على أمل أن تتولى المكافحة الإحيائية الحد من خطر الآفة. لأننا يجب أن ندرك أن الزراعة الحديثة لا يمكن أن تقوم لها قائمة بدون استخدام المبيدات الكيماوية وهكذا فإننا يجب أن نعمل على تحقيق التكامل بين المكافحة الأحيائية والنتائج الناجحة تؤيد كفاءة وتفوق المكافحة المتكاملة ضد آفات مختلفة فى مواقع متعددة.

ويمكن تدعيم الأثر الاختيارى للمبيدات الحشرية بمنع أو تقليل الأثر ضد الحشرات النافعة ويمكن تحقيق الاختيارية المثلى بتخير المبيد الأنسب والتركيز الأوفق وكذلك أفضل طريقة استخدام تحقق بقاء الحشرات النافعة مثل استخدام المبيدات الجهازية عن طريق معاملات التربة.

كما يمكن بالحد من استخدام المبيدات تشجيع الأعداء الأحيائية وكذلك عن طريق الترتيب الملائم للمعاملة بالمبيد واختيار المبيدات ذات الأثر الباقى القصير نسبياً وكذلك يمكن استخدام كائنات حية فيروسية أو بكترية مخلوطة مع أو متبادلة مع المبيدات الحشرية. ومن الناحية العملية فإن المبيد الاختيارى الأمثل ليس هو الذى يقضى تماماً على كل أفراد الآفة تاركاً كل أفراد الأعداء

الطبيعية لأن مثل هذه الحالة ستترك الأعداء الإخصائية تتضور جوعاً ولكن المبيد الاختيارى الأمثل هو الذى يغير التوازن فيصبح فى صالح الأعداء الأحيائية.

ثالثا: الحد الاقتصادى للإصابة:

ويتساءل الزراع دائماً عن العامل المحدد لبدء مكافحة الآفات مع عائد اقتصادى يزيد من قيمة تكاليف المكافحة وأخطارها ولذلك توجد فى مصر حاجة ملحة إلى تحديد الحد الاقتصادى للإصابة بكل آفة وهى الكثافة العددية للآفة التى يجب عندها البدء فى استخدام وسائل المكافحة لمنع تزايد أعداد هذه الآفة من الوصول إلى مستوى الضرر الاقتصادى والذى يتمثل فى مقدار الضرر الذى يتكافأ مع تكاليف عملية المكافحة التطبيقية وعلى ذلك فإن الضرر الاقتصادى قد يتغير من منطقة لأخرى ومن موسم لآخر كما قد تتغير مع تغير القيم الاقتصادية لمستوى المعايشة فى كل مجتمع.

وعادة يكون الحد الاقتصادى للإصابة أقل من الحد الاقتصادى للضرر وذلك حتى نسمح بوقت كاف لاتخاذ عمليات المكافحة المطلوبة وكذلك للمساهمة بتهيئة الوقت الكافى لإظهار أثر استخدام وسائل المكافحة فى أن يصل عدد أفراد الآفة على مستوى الحد الاقتصادى للضرر.

والمفروض فى الإنتاج الاقتصادى أن يقابل كل زيادة فى التكاليف زيادة فى قيمة إنتاج المحصول ولا ينطبق ذلك فقط على استخدام المبيدات بل يجب أن يسرى أيضاً على تكاليف بقية الخدمات الزراعية مثل التسميد والرى. ومن الملاحظ أن هذه العوامل الثلاثة (التسميد ـ الرى ـ المكافحة) تتداخل فيما بينها

في تحديد العائد الاقتصادى لكل تكاليف الإنتـاج عمومـاً وعائـد مـن كـل هـذه العوامل منفصلة وبرامج مكافحة الآفات عموماً تحقق زيادة اقتصادية في الإنتـاج القومى كما تحقق قدراً من الأمان والثبات في مجال الإنتاج الزراعـى، لأن هـذه البرامج لمكافحة الآفات تتضمن إلى حد كبير تفادى الإصابة الوبائية بالآفات كما أنها ستضفى بذلك قدراً كافياً من ثبات أرقام إنتاج المحاصيل وتظهر أهمية هذا الثبات و الأمان النسبى في إنتـاج المحاصيل الهامـة كمـا هـو الحـال بالنسـبة لمحصول القطن المصرى والـذى تعتمـد عليـه الدولـة كمحصـول التصـدير الأول والذى يرتكز على الاقتصاد القومى.

رابعاً: المشكلات الناجمة عن المكافحة الكيميائية:

لقد أدى استخدام هذه المبيدات بصورة متتالية ضد الآفـات المختلفـة إلى نشأة مشكلات عديدة ناجمة عن التغير الذى أحدثته هـذه المبيـدات فـى البيئـة والتى يمكن إنجازها كالآتى:

١- ظهور سلالات مقاومة للمبيدات من الحشرة والأكاروس.

٢- ظهور آفات جديدة كانت موجودة بأعداد قليلة.

٣- ظهور إصابات جديـدة بالآفـات الحشـرية فـى المنـاطق المعاملـة بالمبيـدات بسبب قتل الأعداء الحيوية.

٤- خطورة الآثار الباقية من المبيدات على الإنسان والغذاء وفى البيئة.

٥- الالتزامات القانونية بمنع الأخطار والتعويض عن الأضرار.

٦- ولعل محصلة كل هذه المؤثرات هو التزايد المستمر فى تكاليف المكافحة.

ويرجع ذلك إلى زيادة تكاليف العمالة من ناحية ومن ناحية أخرى وهو الأهم هو زيادة درجة تحمل الآفات المبيدات مما يضطرنا إلى زيادة معدلات استخدام المبيدات وهذا بدوره يصل بنا إلى تهيئة فرصة تكون سلالات مقاومة تماماً لعدد كبير من المبيدات في وقت واحد ولعل أحد هذه الأمثلة الصارخة عالمياً أن منتجي القطن فى المكسيك فى المناطق المتأخمة لولاية تكساس الأمريكية قد تقلصت مساحة أراضيهم المنزرعة قطناً من حوالى ٧١٠,٠٠٠ فدان عام ١٩٦٠ إلى حوالى ٣٤,٠٠٠ فقط عام ١٩٦٧ بسبب مقاومة ديدان اللوز لتأثير المركبات الفوسفورية العضوية وبالذات (مثيل براثيون) وكان أن انتقل إنتاج القطن ليتركز في منطقة أخرى وبلغت المساحة الجديدة ٥٠٠,٠٠٠ فدان عام ١٩٦٦ وإذا بها تبدأ فى الانحسار المستمر فبلغت ١٠٠,٠٠٠٠ فدان فقط عام ١٩٦٩ بسبب تهرب الزراع من زراعة القطن لفداحة تكاليف المكافحة والإنتاج وقلة المحصول المستمر وهكذا أصبحت هذه المشكلة تتحدى بل وتعوق عجلة الإنتاج الزراعى لمحصول القطن فى المكسيك.

وهذا التحدى هو الذى يستحث تضافر كل الجهود فى مصر لإخضاع المشكلة للدراسة العلمية المستفيضة لتحقيق برامج المكافحة المتكاملة والتى يقل فيها المكافحة الكيماوية إلى أقل قدر وتتاح لها أن تتعاون مع بقية الوسائل المعروفة وغيرها من الوسائل المستخدمة مثل استخدام التعقيم والطعوم والمواد الجاذبة والهرمونات ومانعات التغذية والمصائد بأنواعها والمواد الطاردة.. الخ وبطريقة تضمن أقل خسارة من الأعداء الحيوية سواء كانت حشرية أو ميكروبية من مبيدات الأمراض.

ولضمان نجاح برامج المكافحة للآفات فى الحاضر والمستقبل يجب عمل خطة بحثية يستمر فيها تضافر كل الأخصائيين فى العلوم البيولوجية والبيوكيميائية والكيميائية والطبيعية والاقتصادية والهندسية لتحديد أنسب ظروف ووسائل استخدام مواد مكافحة الآفات ولمحاولة استنباط أصناف أعلى تحملاً للآفات ولإنتاج مبيدات جهازية أعلى اختيارية تستخدم أرضياً لمنع قتل الأعداء الحيوية وكذلك للحد من التلوث وأخطار استخدام المبيدات. وإنتاج وتجهيز مبيدات عملية.

وباستمرار البحث العلمى العميق والمبنى على أساس تكامل فريق البحث هو طريقنا إلى الأمل فى مستقبل نكون فيه فى موقف أفضل فى سيطرتنا على تعداد هذه الآفات.



الباب الثانى عشر

بعض الطرق الحديثة لمكافحة الحشرات

الباب الثاني عشر

بعض الطرق الحديثة لمكافحة الحشرات

Some novel methods of insect control

أولاً: المواد الجاذبة Attractants

إن العديد من الكائنات الحية يطلق مواد كيماوية متخصصة في التأثير على الأفراد الأخرى من نفس النوع من مسافة بعيدة عن نقطة انطلاقها وهذه المواد تشبه الهرمونات وعلى ذلك فإن هذه الكيماويات سميت بالهرمونات الخارجية Ectohormones ولكن سميت حديثاً بالفرمونات (Woods, 1974) وهذه التسمية مشتقة من معاني الكلمات اليونانية "Carry" and "excite" وللمكافحة الكيماوية فإن أهم فرمونات هي الفرمونات الحشرية الجنسية أو المواد الجاذبة attractants وهي الكيماويات التى تسهل مباشرة عملية التزاوج Mating أما بجذبها للحشرة الأخرى من مسافة معينة أو بحث الأفراد على تأدية أو قيامها بالتزاوج ومعظم الفرمونات الجنسية تنطلق من جنى واحد بالرغم من أن بعض الأنواع يكون للجنسين المقدرة على إفراز هذه الفرمونات. ولقد درست الفرمونات الجنسية التي تفرزها الفراشات بتوسع لما لها من أهمية اقتصادية كآفات للعديد من المحاصيل. وتطلق إناث فراشة الجيبسى *Prothetria dispar* مادة كيماوية جاذبة لذكورها لمسافة تزيد عن ميلين وهنا يعطى فكرة عن مدى قوة هذه المادة وعلى حساسية قرن استشعار ذكورها كجهاز استقبال والحد الأدنى من تركيز هذه المادة والذى يعطى استجابة

حوالى خمسين جزئ أو ١٠^{-١٤} ميكروجرام وزاد الاهتمام بدراسة هذه المركبات كمصايد مع الطعوم السامة أو بدونها كوسيلة لمكافحة الآفات الحشرية وهى طريقة تختلف عن الطرق التقليدية.

ولقد عرف جاكبسون Jaccobson عام ١٩٦١ الفرمون الجنسى الناتج من إناث فراشة الـ Cypsy بأنه 10-acetoxy-cis-hexadenol

$$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \text{C}=\text{C} \\ CH_3(CH_2)_5-\underset{\displaystyle OCOCH_3}{CH}CH_2 \qquad (CH_2)_nCH_2OH \end{array}$$

gyptol (1; $n = 5$)

وتم تحضير مشابه للجيبتول ولكنه يحتوى مجموعتين من المثيلين يزيدوا عن الجيبتول ولها نفس قوة الجذب وسوقت هذه المادة على أنها Gyplure

كما أثبتت الدراسات أن الفرمون الجنسى لفراشات دودة الحرير *Bombyx mori* كان 10-trans 12-cis-hexadecadienol or bombykol

$$CH_3(CH_2)_2-CH=CH-CH=CH-(CH_2)_8CH_2OH$$

ووجد أن الأعضاء الحسية الموجودة فى ذكور فراشات دودة الحرير تستطيع أن تستجيب لتركيز ١٠^-١٦^جرام/سم^٣ من الـ bomykol المفروز بواسطة إناث فراشات دودة الحرير.

ولقد وجدت الفرمونات الجنسية فى أكثر من ٢٠٠ نوع من الحشرات، خاصة حرشفية الأجنحة. وإمكانية استعمال الفرمونات لمكافحة الحشرات ما تزال تتطور وتطبيقاتها الحقلية ممكن تقسيمها إلى ثلاثة أقسام:

١- إثارة أو تنبيه أنماط متخصصة من السلوك:

Stimulation of specific behaviour patterns

ومثالها: جذب الحشرات إلى المصايد التى تحتوى طعم به الفرمون الجنسى ثم تقتل أو تعقم ولقد صمم Trammel ورفاقه عام ١٩٧٤ مصايد فرمون جنسى لذكور حشرة *Red-banded leaf roler argvrotaenia velutinana* لمكافحة هذه الحشرات فى بساتين التفاح ولقد انتشرت مصايد الفرمون اللاصقة، عادة واحدة لكل شجرة توضع قبل انبثاق (خروج) الفراشات فى الربيع. وهذه تعطى مكافحة اقتصادية وناجحة لهذه الآفة. وفى إسرائيل قرر Teich ورفاقه نجاح مكافحة دودة ورق القطن بواسطة مصايد طعم الفرمون.

٢- استعماله فى حصر والاستدلال على تعداد الحشرات:

إن استعمال الفرمونات للحصر والاستدلال على تعداد الحشرات أصبح شائعاً خاصة فى الولايات المتحدة الأمريكية، فمصايد طعم الفرمون تساعد فى

التعرف على تعداد الحشرات وذلك لكي تعطى معلومات على وقت استعمال طرق المكافحة باستعمال المبيدات الحشرية.

واستعملت مادة Medlure وهو فرمون مخلق، لجذب ذبابة ثمار البحر الأبيض المتوسط وذبابة ثمار الفاكهة (ذبابة البحر الأبيض المتوسط) والتى تسمى *Ceratitis capitata* فى الولايات المتحدة الأمريكية للتعرف على مدى الإصابة بها في مرحلة مبكرة.

medlure

٣- ارباك أنماط السلوك الخاص (إفساد الاتصال)

Confusion of specific behaviour patterns (communication disruption)

وفيها نجد أن بيئة الحشرة ينفذ لها الفرمون الجنسي الخاص بها مما يدفع ذكور الحشرات لأن تكون مشوشة وتفشل لأن تجد النسبة الكبيرة من الإناث والتى يجب أن تكون موجودة للتزاوج معها. وهذا يعتبر طريق فيه أمل لمكافحة الآفات الحشرية من رتبة حشرفية الأجنحة. وبينما لا توجد طريقة مكافحة مؤثرة للتحكم فى إعداد الحشرات بهذا الأسلوب إلا أنه يوجد تقارير مشجعة لاستعمال الفرمونات فى مكافحة الآفات.

ولقد وجد Shorey عام ١٩٧٧ أن التشويش Disruption ممكن أن يتم باستعمال البارافرمون Parapheromone (وهى الكيماويات الغير فرمونية الذى تحدث سلوكاً مماثلاً لما تحدثه الفرمونات الطبيعية) أو مضادات الفرمونات antipheromones وهى الكيماويات الغير فرمونية التى تثبط مباشرة استجابة الحشرات للفرمونات الطبيعية الخاصة بها. ولقد درس Beevor and campion عام ١٩٧٩ الاستعمال الحقلى لهذه المركبات وهى الفرمونات الجنسية لحرشفية الأجنحة والفرمونات التى تستخدم لتحوير سلوك ذكور الحشرات وتمنع الإقامة مع الإناث. و فى تجارب موسعة تم استخدام كيلو جرامات من هذه المواد المثبطة لدودة دورق القطن *S. littoralis* وذبابة ثمار الفاكهة الشرقية *Dacus castanea* وكانت النتائج مشجعة و أدت إلى تطوير تجهيزات كبسولية Micro-encapsulated والتى تحمى الفرمون تحت الظروف الطبيعية وإنطلاقه باستمرار وبصورة متجانسة لعدة أسابيع (Campion ورفاقه عام ١٩٨١)

٢- المواد الجاذبة فى الغذاء Food lures

استعملت الجاذبات الغذائية بنجاح محدود ولكن نادراً ما تستعمل فى علم موسع ولكنها تعمل على جذب الحشرات عن طريق توجيههم إلى مصدر الغذاء وأهم ميزة لهذا النوع من الجاذبات هو أنها تجذب الجنسين للعديد من الأنواع. وعامة فإن هذه المجموعة أقل نشاطاً وأقل نوعية من المواد الجاذبة الجنسية ومن أمثلتها المحاليل السكرية المختصرة التى استعملت على نطاق واسع كمصايد فراشات دودة التفاح وكذلك ذبابة الفاكهة المكسيكية وحشرات أخرى.

والجاذبات الأولى كانت أساساً جاذبات غذائية والتى تسمى Food lures تتكون أساساً من خليط من نواتج نباتية طبيعية وأصول نكهة، والرائحة المميزة Floral odours عادة ما تكون جاذبات جيدة للحشرات التى تتغذى على الرحيق Nectar feeders بينما الحشرات التى تتغذى على الدم Heamatophagous insects فإنها لا تميل لأن تنجذب إلى ثانى أكسيد الكربون (مثل إناث البعوض بينما هذا الغاز طارد للذكور)، وحامض اللاكتيك.

أن المواد الجاذبة القوية عبارة عن كيماويات تجذب ذكور الحشرات وممكن أن يشار إليها كبارافرمونات أى: Para Pheromones مثل Methyl eugenol ينجذب إليه ذابا ثمار الفاكهة فإنها تعتبر جاذب غذائى (Drew ورفاقه عام ١٩٧٨) ولقد أوصى هؤلاء العلماء بإضافة خليط من ٤ مل جاذب، ١ مل ٥٠٪ وزن/ حجم تركيز من المالاثيون أو الداى كلوفورس عند عمل مصيدة ذباب الثمار.

وذكروا أيضاً أن البارفورمونات تجذب الذباب لمسافة كبيرة عن ما تفعل الجاذبات الغذائية ومسافة الانجذاب فى حالة استعمال المثيل أيجنول Methyl eugenol هو ٨٠٠ متر. وبعض الجاذبات الغذائية لذكور الحشرات موضحة بشكل (١٤) كالتالى:

Species	Lure	Structure
Mediterranean Fruit fly (*creatitis capitata*)	**Trimedlure:** t-butuyl-4 (or 5)-chloro-2 methyl cyclohexane carboxylate	Structure: Cl, CH_3, H, H, $COOC-CH_3$, CH_3, CH_3
Fruit flies (*Dacus spp.*) (some [illegible]nomic species do not respond to this attractant)	**Cue-lure:** 4-(p-acetoxyphenyl) -2-butanone	TRIMEDLURE: O, O, CH_3CO, $CH_2CH_2CCH_3$
Oriental fruit-fly (*Dacus dorsails*) and some other *Dacus* species (Drew, 1974)	**Methyl eugenol:** O-methyl eugenol	CUE-LURE: CH_3O, $CH_2CH=I$, CH_3O

شكل(٢٢): أمثلة لبعض المواد الجاذبة فى الغذاء

ثانياً: المواد الطاردة للحشرات Repellents

المواد الطـاردة للحشـرات كيماويـات تمنـع ضـرر الحشرات للنبـات أو الحيوان أو المواد المصنعة مثل الأقمشة والأخشاب بجعلها غير جاذبة أو بجعـل طعامها أو ظروفها المعيشية غير ملائمة أو طاردة للحشرات ونادراً ما تكون هـذه المواد طاردة لجميع الحشـرات ومـن مميـزات استخدام هـذه المـواد هـو إمكـان

استخدامها حيث يتعذر استخدام المبيدات الحشرية مثل وقاية الملابس أو المواد المصنعة أو أجسام الحيوانات أو النباتات الحساسة.

ومنذ القدم أوصى باستعمال العديد من المستخلصات النباتية كمواد طاردة خاصة زيت السيترونيلا Citronella oil والذى يحتوى العديد من التربينات مثل Geraniol, citronellol borned وهذا يطرد البعوض من أن يقترب من الأماكن أو الأجسام المعاملة بهذا الزيت إلا أن زيت السيترونيلا هذا يتطاير بسرعة وعمره المتبقى قصير كمادة طاردة قوية. ومنذ القدم أيضاً وجد أن Dimethyl phthalate له تأثير طارد للحشرات الطائرة.

CO_2CH_3

CO_2CH_3

وأصبح من أهم محتويات التحضير الجديدة ولكن وجد أنه غير مؤثر على كل الأنواع.

وأثناء الحرب العالمية الثانية اكتشفت مادتين طاردتين هما:

2,2- dimethyl-6- butylcarboxy -2,3- dihyaropyran -4-one

والذى يسمى Indolane ورمزه

CH_3 3 2 CH_3 4 O= O1 5 6 $CO_2(CH_2)_3CH_3$

ومركب: 2- ethylhexane – 1.3- diolor rutger's 612

ورمزه:

$$CH_3CH_2CH_2\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}H}-\underset{\displaystyle CH_2OH}{\underset{|}{C}H}-CH_2CH_3$$

ولقد استعملت المادتين مع الداى ميثيل فثيلات لتعطى خليط من المواد الطاردة له استعمالات كثيرة والخلطة الآتية مقدرة بالوزن تستعمل كمواد طاردة للحشرات القارضة وغيرها من آفات مفصليات الأرجل (ذباب منزلى ـ بعوض ـ القراد والحلم):

داى ميثيل فاثيلات + أندرولان + 2-ethylhexane -1.3- diol

بنسبة (٣ + ١ + ٢)

ونظراً لأهمية الحلم فى نقل الأمراض فى المناطق الاستوائية خاصة مرض الجرب فلقد وجد أن نقع الملابس خاصة الجوارب بمركبات Dimethyl or dibutyl phthalate أو مركب benzyl benzoate والذى رمزه:

$$C_6H_5-CH_2OCO-C_6H_5$$

فإن هذه المركبات تعمل كمواد طاردة للحلم وصالحة لمكافحته كما وتستخدم مادة N-butylacetanilide كمادة طاردة للقراد الأمريكى وحديثاً وجد أن مادة: 2-hydroxy –n-octylsulphide تكون مؤثرة وفعالة كمادة طاردة للصراصير.

$(CH_2)_3CH_3$

$COCH_3$

والمركبات الكيماوية الطاردة تجهز عادة على صورة زيوت أو كريم أو جيل (Gels) لدهان الأيدى أو كعبوات إيروسول وتحضيرات البيرثرم يكون لها خصائص طاردة بالإضافة إلى تأثيرها الإبادى الحشرى فعندما ترش حجرة بواسطة محلول البيرثرم فى الكيروسين فإن الحشرات الطائرة تذهب بعيداً عن الأجزاء المعاملة فى المنزل لمدة معينة من الوقت ويوجد سوق كبير للمواد الطاردة لمعاملة الحيوانات المزرعية ضد مهاجمة الطفيليات الخارجية.

والمواد الطاردة لا تستعمل إلا فى حدود ضيقة فى الزراعة الحديثة لطرد الآفات من التغذية على المحاصيل وبالرغم من ذلك يستعمل النفثالين على المستوى الضيق فى الحدائق لإخفاء رائحة الجزر الجاذبية لإناث ذبابة الجزر.

ثالثاً: مانعات التغذية Antifeeding compounds

إن المركب الكيماوى الذى يؤثر على الحشرة سلبياً فإما أن يقتلها فيكون مبيداً أو يتسبب فى طردها عن مكان معين فيكون مادة طاردة Repellent، أو تتسبب فى تثبيط حركتها أو تغذيتها أو وضع البيض فيسمى Deterrent لأى من هذه الخواص (Dethier et al 1960)

فإذا كان هذا المركب يثبط أو يمنـع تغـذيتها Feeding deterrent أو ما يطلق عليه مانع التغذية أو الـ Antifeedant وهو الموضوع الذى يعنينا فـى مجال مكافحة الحشرات.

ومانعات التغذية اتجاه مـن الاتجاهـات التـى يشـجعها الآن كـثير مـن البحاث كوسيلة من وسائل مكافحة الآفات وذلك للحد مـن الاسـتعمال الواسـع لمبيدات الآفات الذى سبب ليس فقط الكثير من المشـاكل الحشـرية بـل تسـبب أيضاً فى تهديد صحة الإنسان وتلويث بيئية.

تعريف المركب المانع للتغذية Definition of antifeedant

إن المركب المانع للتغذية عبارة عن مركب يمنع تغذية نوع من الكائنات الحية على المواد العاملة به دون شرط قتل الأفراد أو طردها. فهو ليس إذاً مادة طاردة حيـث أن الأفراد لا تطرد أو تبعد عن هذه المادة كمـا أن شـهية الأفـراد لا تتـأثر Appetite ويسمى مثل هذا المركب: anti feeding compd. Or feeding deterrent.

نبذة تاريخية:

لقد عرفت المركبات المضادة للتغذية منذ عدة سـنوات ففـى الفـترة مـن سـنة ١٩٢٨ إلى ١٩٣٩ استعمل كـثير مـن المركبـات مثـل مركبـات ثلاثـى فينايـل الميثـان المكلبرة C horin ated triphen 1 nethanes وكذلك مركبات ثلاثى اريـل زرنـيخ أو قصدير Tri aryl arsines tins وذلك فـى مكافحـة حشـرات الملابس والسجاد وذلك عن طريق منع يرقات هذه الحشرات من التغذية (دون قتلها أو طردها).

وكانت أول مادة مانعة للتغذية استعملت فى الزراعة ZIP وهو ملح الخارصين لثنائى كبريتد حامض الكرباميك مع أمين الهكسايل الحلقى والتى مازالت تستعمل لمنع الغزال والأرنب والحيوانات القارضة من التغذية على أفرع وجذور الأشجار المتساقطة الأوراق شتاء ولم يكن استعمالها على الأوراق لشدة سميتها ولا تكون مؤثرة على الحشرات.

وفى سنة ١٩٥٩ أدخل مركب 24, 055 بواسطة شركة American Cyanamid كمركب مانع لتغذية بعض الحشرات. ومنذ ذلك الوقت والبحث جار باتساع فى تخليق مركبات لها صفات منع التغذية. واختيارها لذلك لنشرها على النطاق التجارى.

الأقسام الكيماوية لمانعات التغذية Chemical types of antifeedants

أ- مركبات الترايازين Triazines

وهو القسم الوحيد من مانعات التغذية الذى اختبر بتوسع خارج المعمل ووجد أن أنشط عضو فى هذا القسم هو المركب 4-(Dimethyltriazeno) acetanilide وذلك ضمن عديد من المركبات المختبرة، وهو مادة صلبة عديمة الرائحة والطعم ولكنها تتحلل بسرعة تحت الظروف الحامضية والذى يتعرف عليه من لونها الغامق.

$$(CH_3)_2N-N=N-C_6H_4-NHCOCH_3$$

4-(Dimethyltriazeno)acetanilide

ولم يوجد لهذا المركب أى سمية ملحوظة على النباتات عند استعماله بمعدل ٨ رطل ف، ولقد وجد في الاختبارات المبدئية لهذا المركب في المعمل وكذلك في الاختبارات والتجارب الى قلية من ١٩٥٩ إلى ١٩٦١ في الولايات المتحدة الأمريكية وكندا. إن هذا المركب كان نشيطاً فى منع تغذية الحشرات ذات أجزاء الفم القارض مثل يرقات بعض حرشفية الأجنحة وخنفساء البقول المكسيكية والخنفساء اليابانية، ونجح أيضاً فى منع حشرات الحبوب المخزونة من اختراق الأكياس الورقية المعاملة به والمغلفة للحبوب أى أنه نجح على الحشرات ذات أجزاء الفم القارض.

ولم ينجح على الحشرات ذات أجزاء الفم الثاقب الماص، ولم ينجح أيضاً على الحشرات ذات أجزاء الفم القارض التى تتغذى داخل الفاكهة أو أفرع الأشجار أو لوز القطن أو حفارات الذرة. وذلك لأنها ولو أنها تتغذى على جزء معامل من السطح أولاً إلا أنه يكون غير كاف لإيقاف تغذيتها فتخترقه بسرعة إلى الأجزاء غير المعاملة إلا إذا كانت الحشرة صغيرة وتحتاج فتحة كبيرة تدخل منها، وباختباره أيضاً وجد أنه لم يؤثر على النحل أو الذباب المنزلى أو الحشرات المفترسة أما بالنسبة لحشرات القطن فقد وجد أن استعماله في الحقل كان ناجحاً فى أول الموسم على سوسة لوز القطن ودودة الورق فى أمريكا ودودة اللوز وذلك عندما كانت أعداد الحشرات فى الحقل صغيرة ولكن عندما زادت الأعداد لم ينجح هذا المركب.

ومن الخواص السابقة لهذا المركب ممكن معرفة أنواع الحشرات التى يمكن التأثير عليها ولأنه يقتل الحشرات فإنها تكون حرة لتتغذى على أجزاء

النباتات غير المعاملة سواء التى لم ترش جيداً أو الأجزاء الحديثة النمو - والحشرات سريعة الحركة يمكنها ترك الحقل المعامل إلى حقل أخر لتتغذى عليه أما البطيئة فإنها تموت من الجوع.

ب- مركبات القصدير العضوية Organotins

المركبات العضوية القصديرية (مركبات القصدير العضوية) هى القسم الثانى والذى درس فقط بكثرة، ومعظم هذه الدراسة قام بها Ascher وآخرين فى إسرائيل ولقد ذكر Ascher and Rones 1964 أن البريستان: Brestan عند استعماله كمبيد فطرى كان له تأثير مانع للتغذية على الحشرات الموجودة على المجموع الخضرى وأثبتت الأبحاث المتتالية فاعلية عديد من مركبات Tri phenyl tin التى لها نشاط مانع للتغذية. ووجد أن هذه المركبات تنحل فى المحاليل المائية لتكون $(C_6H_5)\ Sn^+$ الذى يعزى إليه التأثير المانع للتغذية إذ وجد أن الاستبدال substituent يكون له تأثير طفيف لا يذكر على خصائص الـ Phenyl tins المانعة للتغذية (Ascher and Nissin 1964).

ولقد ذكروا أن هذه المواد مؤثرة على دودة ورق القطن وكذلك قرر Murbach and Corboz (1963) نتائج متشابهة على أن الـ Brestain حمى محصول البطاطس من خنفساء البطاطس الكلورادية Colorado potato beetles وكذلك وجد أن هذه المركبات لها تأثير ضد سوسة درنات البطاطس وكذلك ضد الدودة القارضة *Agrotis ypsilon*.

ج- المركبات الكارباماتية Carbamates

بينما عرف أولاً تأثير مركبات الكاربامات كمبيدات حشرية إلا أن كثيراً من البحاث قرروا أن لها خواص مانعة للتغذية. فلقد قرر كل من:

Georghioe and Metcalf 1962 أن عـدد مركبـات الفينيـل كريامـات Phenyl carbamates والتـى حـدث فيهـا اسـتبدال علـى الحلقـة بمجموعة الكيل أو الكوكسى منع التغذية بجرعات تساوى تقريباً $\frac{1}{10}$ الجرعـة المميتة، كما وجد Mattebson and Taft (1963) نتائج مشابهة على سوسة اللوز Boll weevil.

ولقد وجد هذان العالمان الأخيران أن مركب: Baygon

(0- isopropoxyphenyl) –N- methyl carbamate

على الخصوص هو المركب الـذى يعمـل جهازيـاً كمـادة مانعـة للتغذيـة وكان له تأثير ضد سوسة اللوز Bool weevil عنـد معـدلات مـن ٤٠ إلى ١٠٠ جزء فى المليون، ولكن عند معدلات من ٥ إلى ٢٠ جزء فى المليون أعطت حماية جزئية وهذا المركب واحد من مانعات التغذية الجهازية القليلة العدد جداً.

د- المستخلصات النباتية:

لقد عرف منذ السنين الماضية أو مـن عشـرات السـنين تـأثير النباتـات الطاردة أو تأثير المستخلصات النباتية أو المواد الفعالة بها active ingredient الطاردة أو السام. فلقد اتجه فى السنين الأخيرة التى استعمالها أو اختيار تأثير كمـواد مانعـة للتغذيـة فلقـد وجـد Hoo soo and Fraenkel 1964 أن

المستخلص المائى لنبات السرخس Boston fern أن تأثير مانع التغذية ضد الـ Southern army worm ولقد أجريت دراسات واسعة لاستخلاص مواد فعالة ذات تأثير مانع للتغذية ضد الحشرات وخاصة فى اليابان فلقد وجد مثلاً Koitsura munkata (1960), Munkata (1960) أن قلويدات الـ Isoboldine المستخلص من نبات *Coceulus trilo bus* له تأثير مانع للتغذية لدودة ورق القطن *P.litura* بتركيزات من ١٠٠-٢٠٠ جزء فى المليون وكذلك وجد أن مستخلص نبات Pora; enzion trillobum له تأثير مانع للتغذية على دودة ورق القطن أيضاً كما وجد عباسى ورفاقه ١٩٧٧ أن مادة الفريدلين (من ال Triterpenes) والمستخلصة من *Acokanthera spectabillis* لها تأثير مانع للتغذية ضد دودة ورق القطن المصرية بتركيز ٠,٥٪ معملياً وحقلياً.

هـ- متنوعات Miscellaneous

وهى عديد من المواد الكيماوية المتنوعة التى لا يوجد بينها علاقة فلقد وجد Dethoer (1947) أن زرتيخات النحاس منعت تغذية الـ Tent cater pillars، ووجد *Tochori et al* (1965) أن عديد من المواد المنظمة للنمو (لنمو النباتات) عند معدلات عالية نسبياً تثبط تغذية دودة ورق القطن بالرش على المجموع الخضرى أو بغمر الأوراق فى محاليل هذه المركبات.

Phosphon: 2, 4-dichloro benzyl tributyl ammonium chloride.
Cycocel: (2-chloroethyl) trimethyl ammonium chloride.

ولقد وجد أن الفوسفون Phosphon أشد هذه المركبات إذا أعطى ٨٩٪ تثبيط عند غمر الورقة فى محلول تركيز ٤٠٠٠ جزء فى المليون ولكن إذا كان

المحلول بتركيز ٤٠٠ جزء فى المليون يعطى فقط ٣٤٪ تثبيط فى تغذية دودة ورق القطن.

كيفية تأثير مانعات التغذية: Mode of action

لفهم هذا الموضوع لابد من معرفة تغذية الحشرة insect feeding فلقد اتفق علماء كثيرين أمثال Dethier, (1954), Hamaura, (1959); thorsteins on, 1960), Hamamura et al 1962 and loschiovo, 1965)

على أن تغذية الحشرة تشمل عدة مراحل:

١- التوجيه أو الإنجذاب Orientation or attraction

٢- القضم Bitting

٣- الإبتلاع أو الاحتمال: Swallowing or sustained

فعندما تعطى الحشرات فرصة الاختيار بين النباتات المعاملة بمانعات التغذية والنباتات غير المعاملة فإنه لا يكون هناك اختلاف فى الانجذاب المبدئى نحو كلاً المجموعتين من النباتات (الخطوة رقم ١)، ويتم القضم أو الأكل Biting فى كلا المجموعتين (الخطوة ٢)، ولكن الاختلاف يكون فى استمرار القضم (الأكل) أو البلع أو احتمال الاستجابة للأكل (الخطوة ٣)، فعلى النباتات المعاملة فإن عملية القضم تكون على صورة قضمات بسيطة من الورقة ثم تقف عن التغذية ثم تبحث عن مكان أخر للتغذية فتقضم من الورقة قضمة بسيطة أيضاً إلى أن تقف دون أكل أما على النباتات الغير معاملة فإن الحشرة تتغذى فى منطقة واحدة باستمرار أى تستمر فى التغذية ما لم تزعج.

ولكى تستمر الحشرة فى التغذية فإنها تتطلب:

١- وجود منبه المذاق Gustatory stimulus

٢- غياب منبه التثبيط In hibitory stimulus

٣- ينبغى أن تكون جوعانة It must be hungry

ولقد أجريت أبحاث كثيرة لمعرفة كيفية عمل هذه المركبات. وعامة فقد وجد أن جميع المركبات التى اختبرت نجحت عن طريق تغذية الحشرات عليها وليس بمعاملة السطح الخارجى أو بالحقن. فعندما قدمت ورقة نبات معاملة بالمركب 24, 055 لدودة *Prodenia eridania* اتجهت للورقة وتغذت على جزء صغيرة جداً ثم توقفت عن التغذية وبدأت تتغذى فى مكان أخرى ولكنها وقفت مرة ثانية وبعد عدة محاولات وقفت عن التغذية تماماً وظلت فى مكانها وأخيراً قتلت نتيجة الجوع Starvation وتمكنت الدودة من أن تتغذى على ورق غير معامل رغم وقوفها على ورق معامل.

أى أنه ليحدث المركب تأثيره فلابد من أن تقضم اليرقة الورقة المعاملة أو تتذوق المركب فى طعامها، لذلك فقد اقترح أن تأثير المركب قد يكون على المعدة فيتسبب فى شللها ولكن ثبت أن هذا غير صحيح، وذلك لأن الدودة بعد أن تتذوق المركب على الورق تستمر فى البحث حتى تجد ورقة غير معاملة تتغذى طبيعياً.

ولقد استبعدت هذه النظرية، واتجه الفكر إلى أن يكون عمل هذه المركبات هو تأثيرها على المستقبلات الحسية Sensory receptors للفم

فتسـبب إيقـاف تغذيـة الحشـرة وقـد يحـدث ذلـك بإثبـاط عمليـة البلـع Swallowing لأن الحشرة تستمر فترة فى القضم (قطع صغيرة) ثم تقف.

وبإزالة بعض أجزاء الفم التي عليها كثير من المستقبلات التي لها علاقة بالشم أو الطعم من هذه الحشرات فإنها رفضت التغذية على ورق معامل أو غـير معامل (1967) Wright أى أنه لا يوجد نظرية قاطعة لمعرفة كيفية تأثير هذه المركبات الآن.

تقييم مانعات التغذية Evaluation of antifedants

أ- المنافع Advantages

بالرغم من أن المركبات المانعة للتغذية مازالت تحـت البحـث ولم تنـتج تجارياً وذلك لضيق حدود استغلالها والاضطرار لاستعمال تركيزات مرتفعة منها إذ أن لهذه المركبات منافع واسعة حيث:

١- أن هــذه الطريقــة مــن طـرق المكافحــة لا تضــر بالحشـرات النافعــة ولا بالطفيليات ولا بالمفترسات والذى يتأثر فقـط هـو الحشـرات التـى تهـاجم المحاصيل المرشوشة فقط، وحتى هذه الحشرات لا تموت مباشرة وذلك إذا لم تسير باحثة عن الغذاء في مكان أخر.

٢- ليس فقط الطفيليات والمفترسات هى التي لا تقتل بل أن عوائلـها أيضـاً لا تقتل مما يساعدها على الحياة والتكاثر.

وهذه الاختيارية تجعل من مانعات التغذية شريك هام فى برنامج المكافحة المتكاملة والتى من هدفها استعمال الكيماويات التى لا تضر بالحشرات النافعة بقدر الإمكان.

وعامة فإن معظم مانعات التغذية ليست عالية السمية نسبياً فمركبات الـ Triazines مثل مركب 24,055 كانت الجرعة الحادة القاتلة لخمسين فى المائة من الفئران هى ٥٠٠ ملليجرام/ كجم من وزن الجسم وكذلك فإن مركبات ثلاثى فينيل قصدير كانت عالية السمية حيث كانت قيمة ال ج ق ٥٠ له = ١٥٠ مجم/ كجم.

وأخيراً فإن مانعات التغذية عادة تحدد أو تحصر التلف الناتج عن التغذية إذ تحدده (تحد من التلف) بطريقة مؤثرة وفعالة عن مبيدات الحشرات والتى تتطلب مدة معينة من الوقت قبل ما يقوم السم بعمله والتى فى خلالها تكون الحشرة قادرة على الاستمرار فى التغذية مما يحدث تلفاً كبيراً.

ب- المضار Disadvantages

١- هذه المواد لا نستطيع استعمالها إلا ضد الحشرات ذات أجزاء الفم القارض، حيث أنها تؤثر على حاسة الذوق فلابد أن تتغذى الحشرات على الأسطح المعاملة أما الحشرات التى تثقب السطح لتمتص العصارة أو تقرض داخلياً لا تتأثر بهذه المواد.

ولتلافى مثل هذا العيب هو استعمال مانع التغذية الجهازى مثل مركب

٢- أنه لابد من تغطية النباتات المعاملة بمانعات التغذية تغطية كاملة وكذلك نجد أن النموات الحديثة أو الجديدة لا تكون محمية وهذه مشكلة لأن الحشرات لا تقتل مباشر ة بمانع التغذية ولكنها تبقى إلا أن تموت نتيجة الجوع فإذا وجدت جزءاً غير مرشوش أو أجزاء أو نموات خضرية حديثة فإنها تلجأ إليها.

ولتلافى هذا العيب أيضاً هو استعمال مانع التغذية الجهازى الجيد.

وعامة فإن هذه الخصائص يجب أن تتوفر فى مانعات التغذية :

١- أن تكون صامدة.

٢- أن تكون جهازية حتى تنتقل إلى الأجزاء النامية حديثاً (النموات الحديثة من النباتات) والتى تهاجم بعد الرش.

٣- ألا تؤثر تأثيراً ضار على الكائنات الغير مستهدفة.

رابعاً: تعقيم الحشرات Insect sterilization

لقد كان Runner عام ١٩١٦ هو أول من لاحظ إمكانية تعقيم الحشرات insect sterilization إذا وجد أن خنفساء السجاير Cigarette beetles (*Lasioderma berricorne F.*) عندما تتعرض لجرعات كبيرة من الأشعة السينية (X-rays) فإنها تموت أو تصبح إناثها عقيمة فتضع بيضاً غير مخصب لا يفقس ولم ينتشر اكتشاف رنر حتى جاء مولر (Muller) عام ١٩٢٧ ووجد أنه يمكن إحداث طفرات (Mutations) فى حشرة الدروسوفيلا بواسطة الأشعة السينية كما يمكن إحداث الطفرات بواسطة

أشعة بيتا، والأشعة فوق البنفسيجية، الأشعة السينية، و أشعة جاما (Beta, U.V.X, and gamma) ولكن أشعة بيتا والفوق البنفسيجية لا تؤثر بدرجة كبيرة ولذا يستعمل النوعين الأخيرين فى تعقيم الحشرات، ويمكن الحصول على الأشعة السينية من الأجهزة الخاصة المستخدمة فى علاج السرطان وطاقتها حوالى ٢٠٠,٠٠٠ فولت، أما مصدر أشعة جاما فهو كوبلت ٦٠ (Cobalt 60) الذى يخرج نوعين من أشعة جاما أحدهما له طاقة ١,١٧ والثانى ١,٣٣ مليون إلكترون فولت.

ولقد استخدم الكوبالت ٦٠ الشمع (واحد كورى) كمصدر لأشعة جاما فوق أغراض تعقيم الحشرات، وقد طبقت هذه الطريقة بنجاح ضد الديدان الحلزونية التى تصيب الماشية فى فلوريدا فكانت ذكورها تربى تحت ظروف مثالية ثم تعرض الذكور لتعقيمها بأشعة جاما ثم تطلق هذه الذكور العقيمة فى الطبيعة ثم تتكرر هذه العملية حتى تصبح معظم الذكور الموجودة عقيمة وبالتالى فإن البيض الناتج من الإناث بعد تزاوجها للذكور العقيمة ستكون غير خصبة فلا تفقس وهكذا تتقرض الحشرة بدون استخدام المبيدات. وقد نجحت هذه الطريقة فى استئصال ذبابة الفاكهة فى جزر هاوى بأمريكا عام ١٩٦٠.

كما وجد أن البيض الحديث (لغاية ٦ ساعات) لذبابة الفاكهة الشرقية *Dacius dorsalis* يموت تماماً تحت تأثير ٤٠٠٠ وحدة رونتوجون بينما نجد أن اليرقات تتحمل تركيز ٣٠٠,٠٠٠ رونتوجون.

وقد أثبت الأبحاث أن أفضل الأطوار للتعريض للإشعاعات هو طور العذراء وقد وجد أن جرعة ١٠,٠٠-٨٠,٠٠٠ رونتوجون لكل عذراء خلال عشرة دقائق تتكرر ١٤٤ مرة وهى أنسب الوسائل التطبيقية لتعقيم ذكور هذه الحشرة، ثم بعد ذلك يتم إطلاق هذه الذكور العقيمة وتتكرر عملية التوزيع على فترات تتوقف على المساحة المعاملة والكثافة العديدية للحشرة.

ولكى تنجح عملية الاستئصال بواسطة التعقيم يجب أن تتوفر الشروط الآتية :

١- وجود طريقة لتربية الحشرة المراد استئصالها على نطاق واسع.
٢- إمكان الحصول على توزيع منتظم لذكور الحشرات السابق تعقيمها وإطلاقها.
٣- يجب ألا تؤثر عملية التعقيم على قدرة ذكور الحشرات وسلوكها فى التزاوج من الإناث.
٤- إناث الحشرات المراد مقاومتها تقبل التزواج مرة واحدة طوال حياتها.
٥- يجب أن تكون كثافة الحشرات المراد مقاومتها قليلة وإلا فتستخدم طرق مكافحة أخرى لتقليل الكثافة قبل بدء استخدام طريقة التعقيم.

المواد الكيماوية المسببة لعقم الحشرات

استخدمت هذه المركبات الكيماوية بدلاً من استخدام أشعة جاما فى عملية التعقيم وذلك لأن هذه المركبات سهلة الاستخدام وقليلة التكاليف حيث يتم معاملة الحشرات بها فى أماكن انطلاقها بدلاً من نقلها من الأماكن الموجودة بها مصادر الأشعة كما ويمكن أن تعامل بها الحشرات فى بيئتها الطبيعية بدلاً

من تربيتها فى الطبيعة بدلاً من تربيتها فى المعامل خاصة أن بعض الحشرات يصعب تربيتها فى غير بيئتها الطبيعية مثل ذبابة التسى تسى.

وتقسم المواد التى تستعمل فى تعقيم ذكور الحشرات إلى:

١- مواد مؤلكلة Alkylating agents

٢- مواد مثبطة لعمليات التمثيل الغذائى Antimetaboltes

٣- متنوعات Miscellaneous

القسم الأول من المعقمات الكيماوية هى المواد المؤلكلة وهى كيماويات نشطة جداً عن طريقها يتم إحلال مجموعة الكيل محل الهيدروجين فى التركيبات الوراثية الأساسية مما يؤدى إلى حدوث خلل فى الكفاءة الوراثية للكائنات المعاملة وهو تأثير يشبه تأثير الإشعاعات الذرية ولذا تعتبر هذه المواد فعالة للغاية فى إحداث إضطرابات نووية فى الكائنات المعاملة وبعض هذه المركبات تحتوى مجموعات Aziridinyl والتى فيها ذرة النيتروجين ترتبط بمجموعات ساحبة للإلكترونات مثل:

$P = 0, C = 0, - CN, SO$ or SO_2

وأهم أمثلة هذه المركبات:

Apholate

Diurea

Tepa (aphoxide): X = O, R = H

Metapa (metaphoxide): X = O, R = CH_3

Thiotepa: X = S, R = H

أفـولات Apholate، تيبـا Tepa، ثيوتيبـا Thiotepa، ميتيبـا Metepa وهـذه الكيماويـات مـن أهـم المعقمـات الكيماويـة وتحـدث تأثيرهـا التعقيمى بدرجات منخفضة عن تلك المطلوبة لإحـداث السـمية العامـة ويعتمـد ذلك على نوع الحشرة والجرعة المستعملة وهى تعمل على بيض الحشرات الغير متطور (الغير نـامى) أو الـذى لم يفقـس أو الـذى فقـس إلى يرقـات قبـل البلـوغ Maturity.

ومن المواد المؤلكلة الأخرى التى هناك أمل فى استعمالها كمعقمات كيماوية مشابهات الـ Nitrogen mustard وسمى بهذا الاسم لمشابهته لغاز الخردل في الحرب العالمية الأولى وكذلك استرات الأحماض الكبريتونية كمركب bisulphan.

$(ClCH_2CH_2)_2\ N\text{-}CH_3$ — Nitrogen mustard

$CH_3SO_2O\ (CH_2)_4OSO_2CH_3$ — bisulphan

والمعقمات الكيماوية مركبات كيماوية خطيرة جداً ومعظمها له سمية على الثدييات والسهل امتصاصها عن طريق الجلد ولها تأثير طفرى mutagenicity effect والتحول الطفرى mutagenicity يزيد من خطورة حدوث مقاومة الحشرات المعاملة لفعل هذه المادة.

والقسم الثاني من المعقمات الكيماوية هو الـ Antimetabolites وهى المركبات التى تشابه نواتج الميتابوليزم metablites النشطة وعلى ذلك فهى ممكن أن تحل محل هذه الـ Metabolites فى العمليات الكيماوية الحيوية وما يعقب ذلك من تغير أو تثبيط. أى هى مواد مثبطة لعمليات التمثيل الغذائي Metabolism ومن أمثلة هذه المواد مركب 5-Flouorouracil والذى يحل محل اليوراسيل Uracil في الـ RNA مما يفسد من وظيفته العادية.

H
N3
O
4
2
NH
1
F
5
6
O

والقسم الثالث من المعقمات الكيماوية هى متنوعات من مركبات مختلفة تشـتمل مضـادات حيويـة antibiotics مثـل ميتوميسـين Mitomycin سيكلوهكساميد Cycloheximide، وقلويد الكولشيسين Colchicine اليوريا Urea، الثيويوريا Thiourea، ثلاثـى فينيـل القصـدير Triphenyltin والـ Heaxamethyl phosphoric triamide ومشتقات الـ S-triazine

خامساً: الهرمونات الحشرية ومشابهاتها

Insect hormones and their analogues

إن المبيدات الحشرية القديمة كانت سموم معروفـة مثـل المركبـات غـير العضوية: زرنيخات الرصاص، كبريتات النحاس والكبريت إلى هذا الجيل الأول مـن المبيـدات الحشـرية First generation أضـيفت المنتجـات النباتيـة مثـل الروتينون وبودرة البيرثرم.

ويمثل الجيـل الثـانى مـن المبيـدات الحشـرية بالـ D.D.T والمبيـدات الكلورينيـة العضـوية القريبـة منهـا والمركبـات الفوسـفورية العضـوية والمبيـدات الكارباماتيه وسميتها وصعودها يمثلان ميزتها كمبيدات حشرية ولكنها يتسببان فى إحداث أضرار بيئية ومع ذلك فإن زيادة مخاطرهـا الناتجـة عـن اسـتعمالها المستمر كان سبباً فى البحث عن طرق مكافحة بديلة.

والجيل الثالث من الكيماويات التى لها وزن فى مكافحة الحشرات نتج عـن دراسـة الغـدد الصـماء للحشـرات وكـذلك الكيميـاء الحيويـة الخاصـة بهـا

والهرمونات الحشرية عبارة عن إفرازات داخلية تنظيم مدى واسع من العمليات الفسيولوجية التى تشتمل على النمو والتطور والنضج.

واستعمال الهرمونات الحشرية كمبيدات حشرية دعا إليها العالم Willams عام ١٩٦٠ والذى سماها فى عام ١٩٦٧ بالجيل الثالث من المبيدات الحشرية Generation of insecticides وعامة فإن الحشرات المهمة والتى أطوارها البالغة تعمل كحاملات للأمراض disease vectors ممكن مكافحة أطوارها اليرقية بواسطة الهرمونات الكيماوية بينما بعض الحشرات التى أطوارها الغير بالغة هى التى تسبب الأضرار والتلفيات لا تتأثر بالمعاملات الهرمونية.

ويفرز هرمون الشباب Juvenile hormone (JH) من غدد ال Corpora allata فى رأس الحشرات وذلك مع هرمونات الانسلاخ أو الأكديسونات Ecdysones والتى تنطلق فى دم الحشرات حيث تلعب دوراً هاماً فى نمو وتطور وتكاثر الحشرات وحيث أن الحشرات تحمل هيكلها أو كيوتيكلها خارج جسمها والذى يجب أن ينزع على فترات (عملية الانسلاخ) يمكنها أن تنمو.

وانسلاخ اليرقات يتحكم فيه نوعين من الهرمونات: الأكديسونات التى تعمل على ترسيب طبقات جديدة من الكيوتيكل وامتصاص الكيوتيكل القديم بواسطة خلايا البشرة Epidermal cells لذا فهى هرمونات أساسية فى عملية الانسلاخ. أما هرمونات الشباب فإنها تتحكم فى طبيعة الكيوتيكل الذى سيترسب فى الأطوار اليرقية وعندما توجد كميات كبيرة من هرمون الشباب فإنه

يتكون كيوتيكل شبابى Juvenile cuticle أما إذا لم يوجد هذا الهرمون فإن الحشرة سوف تبلغ قبل أوانها. ومن جهة أخرى عندما تصل اليرقة إلى حجمها الأمثل تقف عن التغذية وتنسلخ اليرقة إلى طور العذراء وعندما لا توجد أى كميات من هرمون الشباب وعند ذلك يترسب الكيوتيكل البالغ أو كيوتيكل الطور الكامل.

وفى طور العذراء لابد من وجود كمية متوسطة من هرمون الشباب الذى ينظم ترسب كيوتيكل العذراء، وعلى هذا فإن هذا الهرمون بديم النمو والتطور للأطوار الحشرية الغير كاملة وعندما يغيب هذا الهرمون فإن ذلك يتسبب فى حدوث البلوغ.

وفى الحشرات الكاملة يتحكم هرمون الشباب فى تطور ونمو المبايض وكمية وميعاد إنتاج هرمون الشباب، عملية حيوية فإذا وجدت فى أوقات غير مناسبة (خاطئة) وإذا وجد بجرعات كبيرة فإنه يحدث نمو متضخم غير عادى والذى يؤدى إلى موت الحشرة، وإذا وجد فى بيض الحشرة فإنه سوف يمنع فقسه ويمنع التطور والنمو العادى.

وعلى هذا فإنه إذا عوملت الحشرات بزيادة من هرمون الشباب وذلك فى مراحل نموها المبكرة فإن ما يحدث فى دورة حياتها وتظل فى طورها الشبابى (اليرقى) ولا تتحول خلال طور الحشرة الكاملة وممكن لهرمون الشباب أن يعمل كإنزيم مساعد لتلك الإنزيمات التى تتحكم فى تطور الطور اليرقى أو

ربما تغير من النفاذية ولذا تكون هذه الإنزيمات أكثر تأثيراً أو تعمل مباشرة على نوايا خلايا البشرة.

هرمونات الإنسلاخ: Moulting hormones

وتسمى بالأكديسونات Ecdysones وتم عزلهم من عذارى دودة الحرير *Bombyx mori* وأهم اثنين من الأكديسونات هما: الألفا والبيتا أكديسونات.

α- and β-ecdysone (R′ = CH_3 or OH, respectively)

وتم التعرف على الألفا أكديسون بواسطة كارلسون ورفاقه *Carlson et al* عام ١٩٦٣ والذى وجد أنه Steroid له نفس الهيكل الكربونى للكوليسترول ولقد خلق وأصبح موجوداً بكميات متوفرة ومع ذلك فإن هذه المادة يجب حقنها فى جسم الحشرة حتى تتدخل فى عملية الانسلاخ. وحيث أن الاكديسون ومشابهاته عبارة عن ستيرويدات محبة للماء عن الدهون لذا فإنها لا تستطيع النفاذ خلال الطبقة الشمعية للكيوتيكل وعلى ذلك فإنها لا تكون فعالة إذا عوملت بها أجسام الحشرات سطحياً Riddiford and Truman

$CO_2C_3H_7$

Methoprene

وهو يستعمل لمكافحة بعوض Flooc water mosquitoes وذباب القرون Horn files.

وهذه المركبات يكون تأثيرها عن طريق التأثير على جهاز الغدد الصماء فى الحشرات وطريقة الفعل المختلفة هذه تجعلها قادرة على أن يكون لها تأثير ضد الحشرات التى كونت مقاومة للمبيدات الحشرية التقليدية. وللمثيوبرين سمية منخفضة للثدييات ولها سمية منخفضة معتدلة للحشرات ثنائية الأجنحة وسمية منخفضة للأنواع الأخرى من الحشرات وعلى هذا فإن استعمالها العادى يكون على يرقات البعوض بينما يكون لها تأثير طفيف على الحشرات الأخرى الغير مستهدفة.

وحديثاً تم اكتشاف مشابه هرمون النشاط من مجموعة aryl terpenoid واسمه الكيماوى 2-ethoxy-9-P- isopropylphenyphenyl -2,6- dimethylnobane

وهو مشابه هرمون الشباب النشط جداً ضد الآفات الطائرة التى تهاجم حيوانات المزرعة، ولكنه نسبياً غير نشط ضد أنواع الحشرات الأخرى. ومع ذلك فإن لمشابهات هرمون الشباب مضار: فإن عدد جوهرياً من الحشرات المقاومة للمبيدات التقليدية يكون لها مقاومة مشتركة Cross-resistance لمشابهات هرمون الشباب.

وربما يرجع ذلك إلى قدرة الحشرات ذات التحمل على أن تتحطم انزيمياً ليس فقط المبيدات التقليدية ولكن أيضاً مشابهات هرمون الشباب. وهذه المشابهات لا تفسد التطور لليرقات الحشرية ولا يوجد لها نشاط إبادى لليرقات لذا فإن استعمالها محدد لتلك الحشرات التى تعتبر آفات وهى فى طور الحشرة الكاملة وبالإضافة إلى ذلك فإنه إذا كانت هذه المركبات مؤثرة فإنها يجب أن تحدث المعاملة به فى الوقت أو الزمن المناسب من دورة حياة الحشرة لذا يجب أن تكون لهذه المركبات قوة صعود معتدلة فى البيئة حتى يحدث مكافحة حقلية جيدة لتعداد الحشرات الذى يتكون من أعمار مختلفة، ولكن من سوء الحظ فإن معظم مشابهات هرمون الشباب تنكسر بسرعة معتدلة فى الحقل وعلى هذا فإن استعمالها الأساسى يكون على الآفات من رتبة ثنائية الأجنحة والتى لها أهمية من الناحية الصحية إذا تستعمل مشابهات هرمون الشباب فى مكافحة البعوض فمثلاً المثوبرين يتميز بسميته المخفضة للثدييات والحشرات الغير مستهدفة وقوته فى مكافحة السلالات المقاومة من البعوض، ولكن عيب هذه المركبات أنها منخفضة الصعود للحصول على مكافحة جيدة ليرقات البعوض Californian flood mosquitoes فمن الضرورى استعمال تجهيزة الميثوبرين من النوع البطئ فى إطلاقه المادة الفعالة.

مستقبل استعمال الهرمونات الحشرية فى مكافحة الحشرات:

أى استعمال الهرمونات كمبيدات حشرية يؤدى إلى خفض المخاطر البيئية التى تصاحب استعمال المبيدات المختلفة، ونظراً لأن فعلها الفسيولوجى وتركيبها الجزئى مشابهة الهرمونات الطبيعية لذا فإن هرمونات الشباب ومشابهاتها لا

تحدث لها مقاومة فى الحشرات بسهولة بعكس المبيدات التقليدية. ومع ذلك فلقد عرفت بعض حالات مقاومة ومقاومة مشتركة لهرمونات الشباب.

بعض عيوب مشابهات الهرمونات الحشرية:

١- عدم تخصصها.

٢- فعلها البطئ وعدم قدرتها على مكافحة الحشرات بسرعة لذا فإن الضرر يستمر (كإتلاف النباتات أو نقل المرض...) بفعل الأطوار الغير كاملة والأطوار الكاملة لهذه الحشرات.

٣- كونها مؤثرة فقط عند نقطة معينة فى دورة حياة الحشرة لذا يجب المعرفة الدقيقة لهذه النقاط.

٤- قلة حدوث التأثيرات العكسية على الحشرات الكاملة.

٥- التكاليف العالية لتصنيعها.

٦- أثرها الباقي قصير تحت الظروف البيئية.

٧- قلة نشاطها على بعض المجاميع الحشرية (مثل الصراصير والوسوس،...)

٨- قلة تأثيرها كمبيدات بيض فى بعض الحالات.

وبالرغم من أن اتجاه استعمال هرمونات الشباب ومشابهاتها لم ينتشر الانتشار الواسع فى مكافحة الحشرات إلا أن تطور هذه المواد أدى إلى اكتشاف مركبات مخلقة أخرى تعمل على إخلال نمو الحشرات (تثبيط نمو الحشرات) ومثل هذه لا تتبع مشابهات هرمونات الشباب ولكن مثل هذه المواد تسمى المواد المثبطة لنمو الحشرات: Insect growth inhibitors.

سادساً: المركبات المانعة للانسلاخ Antimolting compounds

فى السنوات الأخيرة أدخلت مجموعة جديدة من المركبات المشتقة من اليوريا وهى ذات تركيب عام:

ومن أشهر هذه المركبات الديميلين (الداى فلوبنزيورون) diflubenzuron واسمه الكيماوى 1- (4- chlorophenyl) -3- (2, 6- difluorobenzyol)

وهذا المركب يفسد ميتابوليزم الشيتين وهو عديد السكريات الذى له أهمية خاصة فى الحشرات وهذا هو السبب فى نجاحه لمكافحة العديد من الحشرات بدون حدوث تلوث بيئى بدرجة كبيرة لمحتويات البيئة خاصة الثدييات حيث أن طريقة التأثير السام مخصص للحشرات.

ولقد سجل وقبل بواسطة هيئة حماية البيئة الأمريكية (USEPA) للاستعمال فى مكافحة سوسة اللوز على القطن.

وهو من السموم المعدية القوية ولكى يظهر تأثيره لابد من هضمه لمدة ٢-٣ يوم على الأقل ويعمل على وقف تطور كثير من أنواع الحشرات، ولقد وجد Mulder and Cijswijt عام ١٩٧٢ أن هذا المركب يقوم بالتدخل فى ترسيب الكيوتيكل ويرجع ذلك التداخل إلى تثبيط ترسيب الشيشتين خلال الكيوتيكل ولقد وضح أخيراً أن هذا التثبيط يكون راجعاً إلى الوقف السريع لعمل الإنزيم الذى يساعد عملية تخليق الشيتين وهو Chitin synthetase وليس عن طريق تنشيط إنزيم Chitinase وهو الإنزيم الذى يكسر أو يحطم الشيتين ولقد وجد أن تثبيط تكوين الشيتين بنسبة ٥٠٪ يتم بواسطة تركيز قدره ٥,٥ × ١٠^-٧ مولر

من الداى فلوربنزيورون وأيضاً وجد أن هذا الركب يتسبب فى منع فقس بيض سوسة اللوز.

وفى هذه الحالة نجد أن التطور الجينى فى البيض ناتج من إناث سوسة اللوز المعامل يسير عادياً ولكن يقف التطور قبل استكماله بفترة قصيرة.

وفى الحيوانات الراقية نجد أن تعاطى الداى فلوبنزيورون لا يتجمع بصورة معنوية فى أنسجة الجسم حيث أن الكثير من التركيز المعطى يظهر فى البراز كما هو والبعض يخرج مع البول على صورة مواد هيدروكسيلية حلقية أو نواتج هيدروكسيلية وهذا المركب ليس له سمية نباتية كما وأنه لا يثبط تخليق الكربوهيدات المحتوية وحدات n-acetylgucosamine وذلك فى الخلايا الحيوانية.

وحيث أن بعض المركبات تعمل عن طريق إفساد أو إخلال عملية الانسلاخ فلذا فإن كل أطوار الحشرات المعروف أنها تكون كيوتيكل جديد تكون حساسة لهذه المركبات وهى تشمل فى المرتبة الأولى اليرقات.

لذا يمكن استعمال عدد من هذه المركبات في مكافحة يرقات العديد من أنواع الحشرات الهامة اقتصادياً.

وهذه المركبات ليس لها تأثير جهازى ولا تنفذ داخل أنسجة النبات لذا فإن الحشرات الماصة لا تتأثر بها وهذه الخاصية هى الأساس فى اختيارية مثل هذه المركبات للحشرات الغير مستهدفة ولذا فإنها لا تؤثر على كثير من المتطفلات والمفترسات ومن المشاهدات الحقلية وجد أن اليرقات المعاملة تظهر عادية حتى الانسلاخ.

وهذا المركب سميته الحادة للثدييات منخفضة سواء كان تعاطيه عن طريق الفم أو الجلد ج ق ٥٠ = ٦٤٠ ملليجرام لكل كيلو جرام.

سابعاً: المبيدات الحشرية الميكروبية Microbial insecticides

لقد ذكر Woods عام ١٩٧٤ أنه من الممكن مكافحة الآفات الحشرية بواسطة عدواها بالبكتريا أو الفطر أو الفيروس ولقد عرف الحشريون منذ زمن بعيد أن تعداد الحشرات يتأثر بشدة بواسطة انتشار الأمراض المعدية والتى لوحظت أولاً فى دودة الحرير وفى مستعمرات النحل. ولقد وجد أن بعض أنواع بكتريا الـ *Bacillus* تهاجم يرقات الجعل محولة دمها سائل لبنى، ومستحضرات بوردة جراثيم هذه البكتريا نجح استعمالها تطبيقاً فى أمريكا فى أوائل الأربعينات وذلك لمكافحة يرقيات الجعل فى المراعى والتى جعلت تعداد الخنافس منخفض.

ويشير اسم: *Bacillus thuringiensis* إلى مجموعة من المواد البكترية المعزولة والتى درست تقريباً لمدة قرن من الزمان ولقد عزلت هذه البكتريا ١٩١٥ من يرقات فراش الدقيق العريضة وأخيراً تم الحصول على عدد من الأنواع من أنوع مختلفة من اليرقات العريضة وكل هذه الأنواع من البكتريا تجمعت تحت اسم *Bacillus thuringiensis* وكل هذه الأنواع تكونت بللورات من البروتين السام عند وقت التجرثم وهذه البللورات سامة جداً لبعض أنواع الحشرات وممكن استعمالها كمبيدات حشرية ضد العديد من حشرات حرشفية الأجنحة ولا تظهر أى سمية للكائنات الأخرى ماعدا ديدان الأرض وهذه البللورات السامة (التوكسين الداخلى Endo toxin) يكون هو المسئول أساساً عن الشلل وما يعقبه من وفاة لليرقات العريضة وذلك بالرغم من أنه تم على الأقل عزل خمس سموم من الـ *Bacillus thuringiensis* (Eto, 1974)

وبللورات البروتين السامة هى أكثر وأعظم سموم Toxins هذه البكتريا دراسة، وهى تذوب فى القناة الهضمية القلوية لليرقات والحشرات الحساسة الأخرى ويهضم محلول البروتين بواسطة الأنزيمات فى القناة الهضمية لتفرز واحد أ و أكثر من السموم الأولى على شلل القناة الهضمية متنوعاً بتغيرات فى جدارها مما يؤثر على نفاذيتها مما يسمح بهرب أو خروج المحتويات القلوية وبالتالى ينتج الشلل ثم موت اليرقات وتجهيزه *B. thringiensis* التى على هيئة مسحوق قابل للبلل تسمى Thuricide استعملت كمبيد حشرى حقلى وهو فعال ضد العديد من يرقات حرشفية الأجنحة والتى تشتمل العديد من الآفات الحشرية ويستعمل المستحضر التجارى لخالط الجراثيم بللورات أساساً ضد يرقات حرشفية الأجنحة على المحاصيل الورقية مثل الدخان والكرنب والثيورسيد Thuricide وجد أنه غير ضار بالثدييات والطيور والأسماك والعديد من الحشرات ماعدا حرشفية الأجنحة.

١ – الفيروسات:

للحشرة القدرة على التعايش مع الفيروسات أو كعوامل لها أو كناقلات لها Vectors وبعض الفيروسات متطفلة وممرضة للحشرات والفيروسات تغطى enclosed نفسها بللورات البروتين على هيئة حويصلات أو أغشية والأمراض الفيروسية فى الحشرات معروفة منذ القدم وأول تقرير عنها كان عام ١٥٢٧ عن مرض Jaudice فى ديدان الحرير.

وغالباً ما تهاجم يرقات الحشرات خاصة يرقات حرشفية الأجنحة بالأمراض الفيروسية وتنطمر الفيروسات فى المادة الأساسية للبروتين والذى يكون متعدد الأسطح فى شكله وهذه الفيروسات والتى تعرف بالـ Baculoviruses

هى أهم المبيدات الحشرية الفيروسية التى لها مستقبل ونجحت فى مكافحة الذباب المنشارى Sawflies على أشجار الغابات، ومع ذلك فإن تجارب فيروسات حرشفية الأجنحة لم تكون مؤثرة ولكن الفيروس المتعدد الأشكال Polyhedral الخاص بديدان البرسيم كان مؤثراً وله مستقبل فى مكافحة هذه الآفة فى أمريكا وطبق استعمال الفيروسات ضد ديدان الكرنب القياسة، دودة ورق القطن، وبعض الأمراض تتسبب بواسطة فيروسات غير منطمرة non-Inclusion viruses، وأحدهم يحدد التعداد الطبيعي لأنواع الدروسفلا والتى تجعل الذباب حساس جداً حتى للتركيزات الصغيرة جداً من ثانى أكسيد الكربون.

٢- الفطريات:

العديد من العلاقات الحشرية الفطرية ممرضة لذا فإن المكافحة الميكروبية لبعض الحشرات ممكن أن تتم بواسطة الفطريات، ومرض الـ Muscardine الذى يصيب دودة الحرير يتم عن طريق فطر *Beauveriai bassiana* وهذا الفطر يهاجم عدد من الآفات الحشرية التى منها دودة التفاح Codling moth ثاقبة الذرة الأوربية.

وفطريات المسكاردين Muscardine fungi لها قوة فعالة كمبيدات ميكروبية لأنها سهل الحصول عليها من المزارع الصناعية ولأنها ممرضة لعديد من الآفات الحشرية، عامة وجد أنها لا تؤثر تأثيراً ضاراً على الفقاريات. وعلى النقيض نجد أن أنواع فطريات الإسبرجلس Aspergillus القريبة منها ممكن أن ينتج عنها أمراض شديدة للفقاريات ولذا فإن ليس لها أى قيمة فى مكافحة الآفات.

وتوجد أنواع مائية من فطر Coelomyces تكون ممرضة أساساً ليرقات البعوض واستعملت فى تجارب حقلية لمكافحة البعوض ولكن للأسف

من الصعب الحصول على هذا الفطر ولم يمكن عمل مزارع منه على بيئات صناعية وأحياناً تكون الفطريات الأكلة للحشرات هامة فى المكافحة الطبيعية لتعداد الحشرات. وبعض أفراد هذه الفطريات معرضات للذباب المنزلى ففى الجو الرطب (فى الخريف) غالباً ما نرى الذباب الميت على النوافذ وتكون أجسامه محاطة بهالة من جراثيم غير مشحونة Halo discharged of spores وهذا الجنس من الفطريات ممكن أن يهاجم العديد من الحشرات وبعض الأنواع تكون هى المرضات الهامة فقط لحشرة المن فهى قد استعملت تطبيقاً لمكافحة دودة التفاح الأوربى European apple فى كندا، من البرسيم المنقط فى كاليفورنيا، والمن على البطاطس فى Maine.

والنيماتودا تكافح كيماوياً بصعوبة ولقد وجد أن العديد من أنواع الفطريات تفترس النيماتودا حيث تصطادها وذلك بواسطة شباكها اللاصقة وكذلك هيفاتها الحلقية وعندما تدخل النيماتودا الحلقة فإنها تلتقط بسرعة عند ذلك تخترق هيفات الفطر جداً جسم النيماتودا واستخلاص محتوياتها.

وكل من الفطريات المفترسة استعملت فى مكافحة النيماتودا فى إنجلترا وفرنسا وهاواى ولذلك فإنه من النافع أن نلقح التربة بواسطة السلالات الشديدة الفعالية من الفطر. ولكن المشكلة العامة هى صعوبة الحصول على هذه الفطريات المعرضة بصورة واسعة وعلى البيئات الصناعية.

تم بحمد الله

المراجع



المراجـــــع

المراجع العربية

١- أبو شبانه مصطفى عبد الرحمن (٢٠٠٥). مبيدات الآفات - الدار العربية للنشر والتوزيع – القاهرة – جمهورية مصر العربية.

٢- أحمد سيد إلنوادى (١٩٧٢) أسس وقاية المزروعات - دار المعارف – القاهرة – جمهورية مصر العربية.

٣- أميرة حسن طبوزادة (١٩٦٦) مقاومة الحشرات والقراد والحلم لمبيدات الآفات – دار المعارف – الإسكندرية – جمهورية مصر العربية.

٤- حسين زعزوع - عبد المنعم ماهر (١٩٧٢) أسس مكافحة الآفات - دار المعارف – القاهرة – جمهورية مصر العربية.

٥- روبرت فان دان بوخ، ب.س. مسنجر و أ.ب. جوتيرز (٢٠٠٠). ترجمة صلاح الدين عثمان وحسين برعى. العلم والإيمان للنشر والتوزيع – كفر الشيخ – جمهورية مصر العربية.

٦- روبرت ل. ميتكاف ويليام هـ. لوكمان (١٩٨٢). ترجمة زيدان هندى وآخرون. مقدمة فى السيطرة على الآفات الحشرية. الدار العربية للنشر والتوزيع – القاهرة – جمهورية مصر العربية.

٧- زيدان هندى عبد الحميد ـ محمد إبراهيم عبد المجيد (١٩٨٨) الاتجاهات الحديثة فى المبيدات ومكافحة الحشرات ـ الدار العربية للنشر والتوزيع – القاهرة – جمهورية مصر العربية.

٨- زيدان هندى عبد الحميد ـ محمد إبراهيم عبد المجيد (١٩٩٦) الملوثات الكيميائية والبيئية ـ الدار العربية للنشر والتوزيع– القاهرة – جمهورية مصر العربية.

٩- زيدان هندى عبد الحميد (١٩٩٩) السمية البيئية والتفاعلات الحيوية للكيميائيات والمبيدات ـ الدار العربية للنشر والتوزيع– القاهرة – جمهورية مصر العربية.

١٠- زيدان هندى عبد الحميد (٢٠٠١). ترشيد المبيدات فى مكافحة الآفات – كانزا جروب للنشر والتوزيع – القاهرة – جمهورية مصر العربية.

١١- زيدان هندى عبد الحميد (٢٠٠٢). السموم النباتية ومكافحة الآفات. كانزا جروب للنشر والتوزيع – القاهرة – جمهورية مصر العربية.

١٢- السيد، جمال عويس (١٩٩٩) الملوثات الكيميائية للبيئة ـ دار الفجر للنشر والتوزيع – القاهرة – جمهورية مصر العربية.

١٣- عبد الخالق السباعى، جمال طنطاوى، نبيلة بكرى (١٩٧٤). أسس مكافحة الآفات. دار المطبوعات الجديدة. الإسكندرية. جمهورية مصر العربية.

١٤- عبد الخالق حامد السباعى (١٩٦٦) كيمياء وسمية مبيدات الآفات واختباراتها معملياً وحقلياً - دار المعارف - الإسكندرية- جمهورية مصر العربية.

١٥- على تاج الدين (١٩٨١) مبيدات الأعشاب والأدغال (الحشائش) - دار المعارف - الإسكندرية - جمهورية مصر العربية.

١٦- كامل (٢٠٠٥) مسار ومصير وتأثير المبيدات فى البيئة ـ مطبعة جامعة أسيوط - جمهورية مصر العربية.

١٧- محمد أبو مرداس البارونى (١٩٩٧). مكافحة الآفات الحشرية - منشورات جامعة عمر المختار. الجماهيرية العربية الليبية.

١٨- محمد السعيد صالح الزميتى (١٩٩٧). تطبيقات المكافحة المتكاملة للآفات الزراعية. دار الفجر للنشر والتوزيع - القاهرة - جمهورية مصر العربية.

١٩- محمود زيد ـ عبد الخالق حامد السباعى ـ جمال الدين طنطاوى (١٩٧٥) أساسيات وقاية المزروعات ومكافحة الآفات الاقتصادية الهامة ـ دار الكتب الجامعية - جمهورية مصر العربية.

٢٠- محمود زيد (١٩٦٣) مقاومة الآفات ـ دار المعارف - الإسكندرية - جمهورية مصر العربية.

٢١- مصطفى عبد اللطيف عباسى ـ عبد السلام حلمى بلال ـ ممدوح أنور مرزوق (٢٠٠٠) مكافحة الآفات - المعارف للطباعة والنشر - الإسكندرية - جمهورية مصر العربية.

المراجع الأجنبية

1- Albert A. (1965). Selecteve Toxicity. London. Methuere. Co.

2- Brown. A.W.A. (1958). Insecticide Tesistance in Arthropods W.H.O. Palais de Nations. Geneva, Switzerland.

3- Busvine J.R. (1957). A critical review of thh tecgniques for testing, Insecticides Common Wealth Institute of Entomology 58, Queen's Gate, 5.W7.Landon.

4- Butt, T.M; C.W. Jackson and N. Magan (2001). Fungi as biocontrol agents, progress, problems. and potential. Library of Congress. U.S.A.

5- Das, K. G (1981). Pesticide analysis. Library of Congress. U.S.A.

6- Finney, DT. (1952). Probit Analysis Combridge Univ. Press.

7- Gaston, V. (1979). International regulatory aspects for pesticides chemicals. Library of Congress. U.S.A.

8- Gunthe, D, (1961). The Biochemistry of Insects Academic Press, New York and London.

9- Gunther, F.A, (1962/1967). Residue reviews, Vol. 1-11. Academic Press Inc. Publishers, New York.

10- Gunther, F.A. and L.R. Jepson, (1960). Modern Insecticides and world food production john Willey & Ons. Inc. N. Y.

11- Holden, H. (1986). Risk to work forces. In. Richardson, M.L. (Ed.) Toxic Hazard Assessment of chemical, the Royl Society of chemistry, London.

12- Marzouk, M.A. (2004). Biodegradation of coumaphos pesticidies using CBD – OPH as novel bioreactor J. Adv. Agric. Rec., g (4) 951 – 962.

13- Marzouk, M.A. (2004). CBD-OPH modern method for Bioremediation of the organophosphorous pesticide, paradox Alex. Agric. Res., 49(3): 121.

14- Marzouk. M.A., (1990). Toxicological studies on certain pyrethroids and their mixture with novel chlorinated compound Ph.D Thesis. Faculty of Agriculture, University of Alexandria. Egypt.

15- Matt, F. and R. Johns (2004). Turfgrass chemicals and pesticides. a practitioner's guide. MC Graw-Hill, New York. U.S.A.

16- Nasr. H. M., (2002). The side effect of selected pesticides on non target organism Ph.D These. Institute of graduate studies and research. Alex. Univ. Egypt.

17- Opender, K; G.S. Dhaliwal and G.W. Cuperus (2004). Integrated pest management, potential, Constraints and challenges. Library of Congress. U.S.A.

18- Ramesh, C.G. (2006). Toxicology of organophosphate & carbamate compounds. Library of Congress. U.S.A.

19- Susan, E.K. and L.J. Wise (1998). Pesticides in fruits and vegetables. University Science Books. U.S.A.

20- Unterstenhoter, (1963). The Basic principles of crop protection field trials, Pfian Zenschuz. Nachitchtn Bayer, 18,3 PP, 81-164.

21- Willis, B. W (2002). Pesticides in agriculture and the environment. Marcel Dekker, Inc. Florida. U.S.A.

